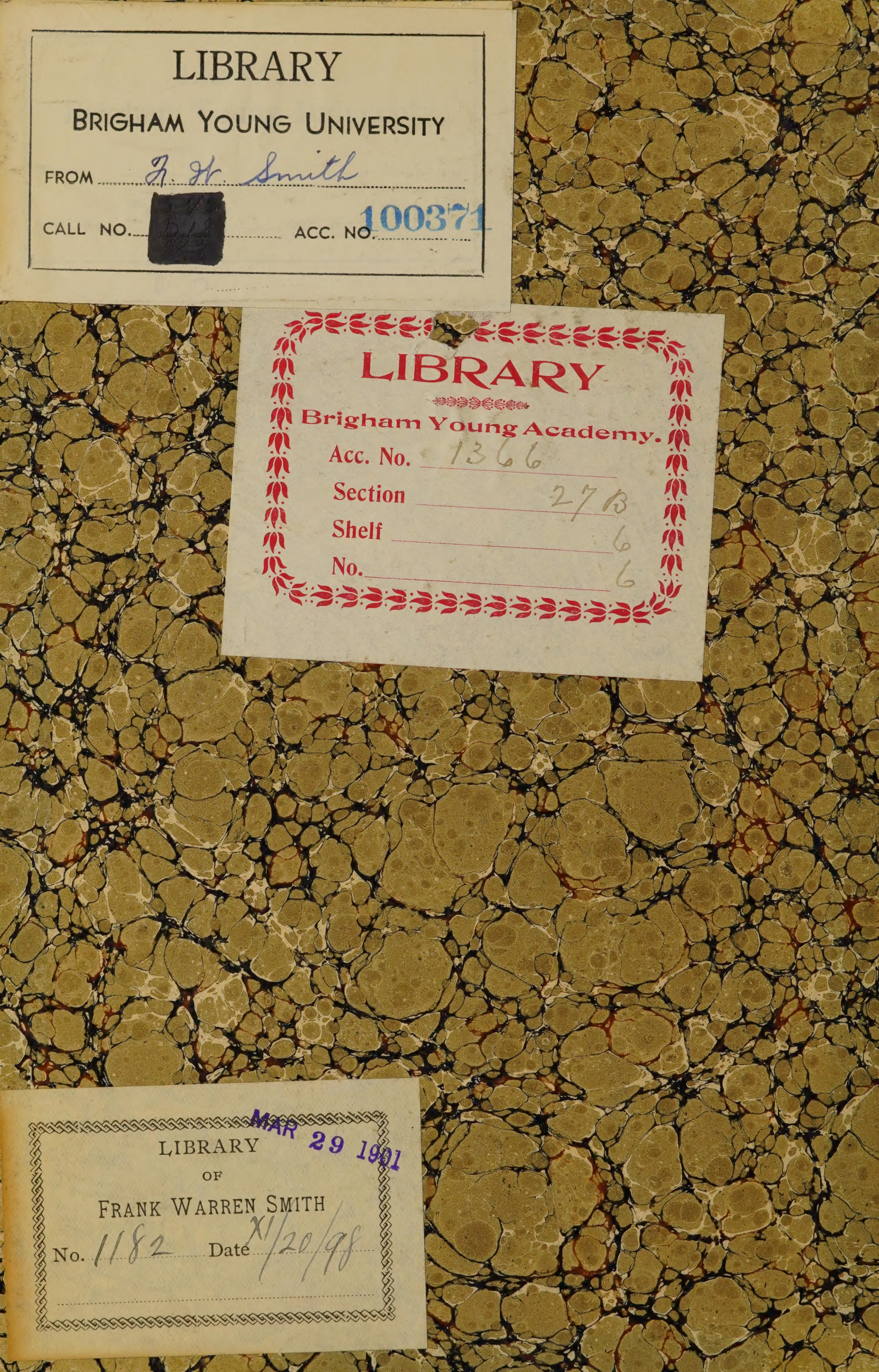
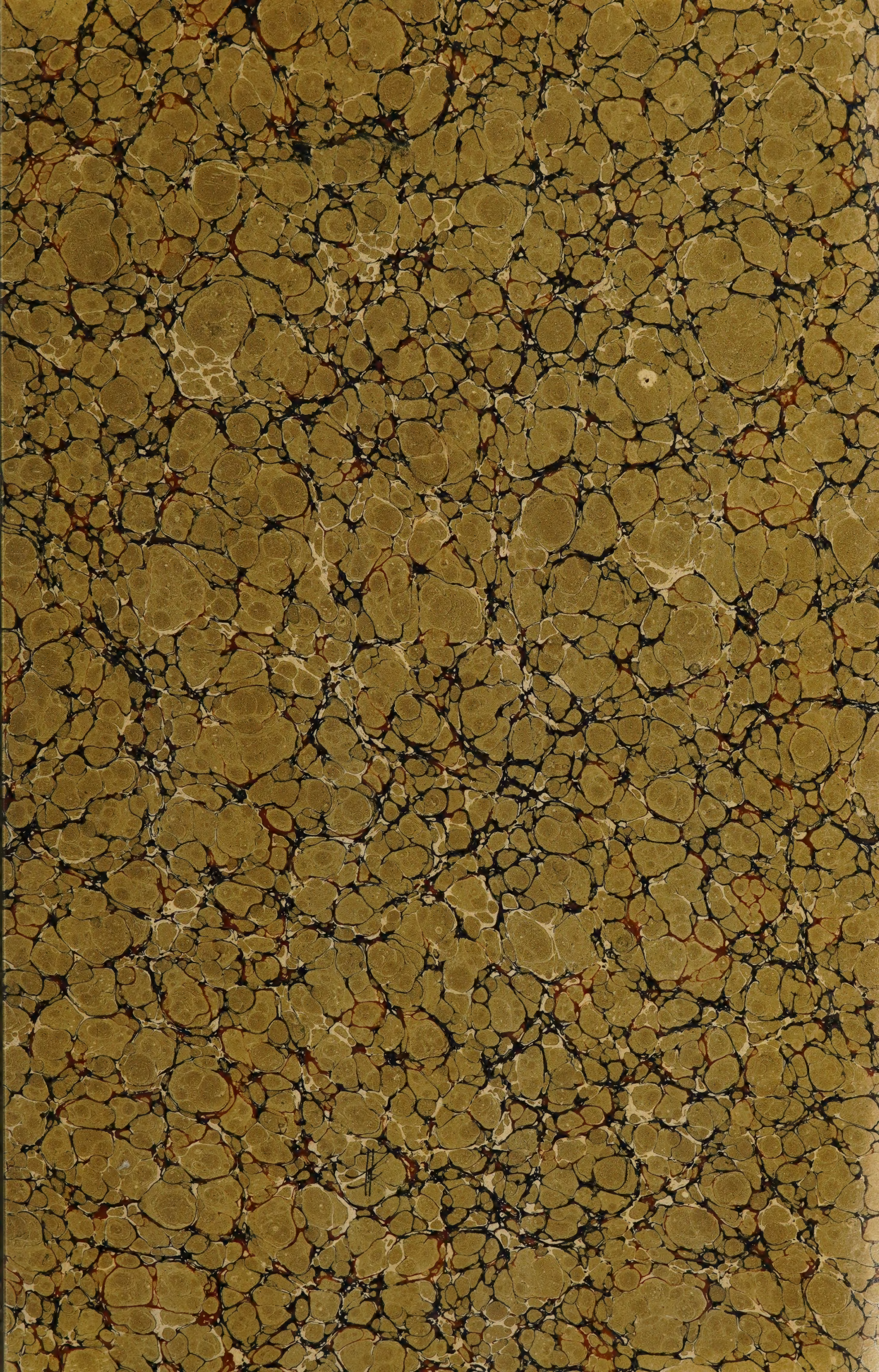



LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
FROM F. W. Smith
CALL NO. [redacted] ACC. NO. 100371
LIBRARY
Brigham Young Academy.
Acc. No. 1366
Section 27B
Shelf 6
No. 6
LIBRARY
OF
FRANK WARREN SMITH
MAR 29 1901
No. 1182 Date XI/20/98



HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Dr. BENEDICT, Dr. GADEBUSCH, Dr. HAITINGER,
Dr. LORENZ, Prof. Dr. NERNST, Dr. PHILIPP, Prof. Dr. SCHELLBACH,
Prof. Dr. VON SOMMARUGA, Dr. STAVENHAGEN, Prof. Dr. ZEISEL

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

DREI BÄNDE.

III. Band.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1893.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhalts-Verzeichniss.

Yttrium.

Y; AG. 89,6 (88,9 Cleve, Bl. [2] 39. 120). W. 3.

Geschichtliches über Y und die verwandten Elemente. Im Jahre 1794 fand Gadolin im Gadolinit von Ytterby eine eigenthümliche Erde, die 1797 von Eckeberg Yttererde genannt wurde. Etwas später konnte er sie von beigemengter Beryllerde trennen und 1814 Berzelius aus ihr Ceriterden abscheiden. Der Name blieb jenem Gemenge, das man heute kurzweg als Yttererden (Gadoliniumoxyd Nordenskjöld's) bezeichnet. Im Jahre 1843 spaltete Mosander dasselbe in Ytter-, Terbin- und Erbinerde. Trotzdem dessen Resultate von anderer Seite bestätigt wurden, konnten Berlin, Bahr und Bunsen, auch Cleve und Höglund nur Ytter- und Erbinerde isoliren. Letztere entspricht aber nach Delafontaine der alten Terbinerde und wurden somit und auch späterhin die Namen Er und Tr mit einander vertauscht. Die Existenz der dritten Erde wurde von Delafontaine und Marignac nochmals sichergestellt. Alle diese Präparate waren aber immer noch Gemenge verschiedener Erden, von denen der Name Erbinerde jener blieb, die am schönsten rosa gefärbt, charakteristisches Absorptions- und Emissionsspectrum gibt; Terbinerde ist die dunkelste Erde. Y hat das niedrigste AG.; Yb den schwächsten basischen Charakter. Dem Er nahe verwandt ist Tm, Ho, Dy; dem Tr Zα, dem Y vielleicht Gd. Sm und Dc endlich stehen den Cerelementen Ce, La, Pr, Nd näher als dem Y. Aber auch die Homogenität all dieser Elemente ist noch vielfach in Frage gestellt worden, vergl. hierüber bei den einzelnen Elementen. Die Oxyde aller genannten Elemente werden auch wohl als seltene Erden zusammengefasst.

Das von Smith (C. r. **87**. 146) als neu angenommene Mosandrium ist nach Marignac (C. r. **87**. 281) und Delafontaine (C. r. **87**. 600) Tr; nach Lecoq de Boisbaudran (C. r. **102**. 647) ein Gemenge von Tr mit Gd, Sm etc., vergl. auch Smith (C. r. **87**. 831). — Phillipium von Delafontaine (C. r. **87**. 559), aus Samarskit und Euxenit, von Brown (Ch. N. 38. 269) aus Sipylit isolirt (vergl. auch Delafontaine, C. r. **110**. 221; Soret, C. r. **91**. 378; **102**. 103) ist nach Roscoe (B. **1882**. 1274) ein Gemenge von Y und Tr.

Aeltere Angaben über Ytteriterden, fast ausschliesslich Gemenge betreffend, finden sich: Gadolin, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1794**. 137;

Crell A. **1796**. 1, 313; Vauquelin, Crell A. **1801**. 227; Eckeberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1802**. 68; Crell A. **1799**. 2, 63; Schw. J. 3. 187; 9. 597; Klaproth, Schw. J. **5**. 531; Berzelius, Afhandl. F. K. M. **4**. 217; Schw. **16**. 250, 404; Wöhler, P. A. **13**. 580; Rose, P. A. **59**. 101; Berlin, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1835**. 209; P. A. **43**. 105; Scand. Naturf. Möde Kjöbenhavn **1860**. 448; Scheerer, P. A. **56**. 483; Berzelius, J. **23**. 144; Mosander, Sc. Naturf. Stockholm **1842**; Berzelius, J. **23**. 145; **24**. 105; J. pr. **30**. 288; Popp, Dissert. Ueber Yttererde. Göttingen **1864**. A. **131**. 179; Delafontaine, Arch. Sc. phys. [2] **21**. 97; [2] **22**. 30; [2] **25**. 112; [2] **51**. 48; [2] **61**. 273; A. **134**. 99; **135**. 188; Fr. **5**. 108; Bahr, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1862**. 597; A. **135**. 376; Bahr und Bunsen, A. **137**. 1; Marignac, A. ch. [5] **14**. 247.

Eine grössere Zahl reiner Yttriumverbindungen wurde beschrieben von Cleve und Höglund, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1 Nr. 8, auch Bl. [2] **18**. 193, 289 und Cleve, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2 Nr. 12; auch Bl. [2] **21**. 344.

Vorkommen. Y findet sich in der Natur selten, nie elementar, begleitet von den anderen Yttriumelementen, häufig von Ce, La etc., auch von Th und Ur. Das gewöhnlich zur Gewinnung seiner Verbindungen verwendete Mineral ist Gadolinit von Ytterby bei Stockholm (auch Bluffton Colorado U. S. (Hidden und Mackintosh, Am. J. of Scienc. **38**. 474; Soc. **61**. 7). Er enthält bis 50% Yttererden neben Ceriterden, Be und Fe. Nach Rammelsberg (A. B. **1887**. 549) $\overset{II}{R}_5\overset{III}{R}_7Si_4O_{19}$. — Andere Silicate sind Yttrialith (mit Th) $R_2O_3.2SiO_3$ (Hidden und Mackintosh l. c.); Kainosit (Nordenskjöld, C. r. **103**. 795); Muromontit, Bodenit. — Arrhenit ist ein Tantalsilicat, Yttrotitanit oder Kailhauit ein Calciumyttriumtitansilicat.

Tantalniobate von Y etc. sind: Sipylit, Tyrit; Fergusonit nach Rammelsberg $Ca_3Nb_2O_8 + 6$ (Y Ce etc.) Nb_2O_8; nach Hidden und Mackintosh $R_3Ta_2O_7(OH)_2$ und $R_3Ta_2O_2(OH)_6$ oder $R_3Nb_2O_7(OHFl)_2$ und $R_3Nb_2O_5(OHFl)_6$; Yttrotantalit nach Rammelsberg $\overset{II}{R}_2R(Ta, Nb)_4O_{15} + 4$ aq.; Samarskit nach Rammelsberg $\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}(Nb, Ta)_6O_{21}$; Polykras $4RTi_3O_9 + RNb_6O_{18} + 6$ aq; Euxenit $2RTi_3O_9 + RNb_6O_{18} + 3$ aq; alle drei Ur haltend; Nohlit, Rogersit, Yttroilmenit, Kochelit.

Xenotim (Wiserin) ist ein Orthophosphat; Yttrocerit ein Fluorid $2(R_2Fl_6 + 9CaFl_2) + 3$ aq (Rammelsberg). Ein Thoriumyttriumbleiuranat ist Nivenit $9RO.4UO_3.3H_2O$, ähnlich Cleveït $6RO.2UO_3.3H_2O$ und Broggerit $3RO.UO_3$ (Hidden und Mackintosh l. c.), Tengerit ein Karbonat.

In untergeordneter Menge kommen endlich Yttererden vor im Cyrtolit, Eudyalit, Malakon, Hjelmit, Thorogummit und in fast allen Cermineralien. Im Sonnenspectrum wurden von Young (Sill. A. J. **4**. 356) und von Lockeyer (Cr. r. **86**. 317) Linien beobachtet, die mit denen des Y und Er übereinstimmen.

Gewinnung der rohen Yttererden. Gepulverter Gadolinit wird mit HCl digerirt. Man dampft ab, extrahirt mit H_2O und HCl

und fällt mit Oxalsäure. Die Oxalate werden bei Luftzutritt geglüht. Bahr und Bunsen (A. 137. 1). Nach Vauquelin lässt sich Gadolinit auch mit H_2SO_4 aufschliessen. Man erhitzt schliesslich zum gelinden Glühen. Berzelius verwendete Salpetersalzsäure. — Euxenit oder Fergusonit wird feingepulvert mit der vierfachen Menge $KHSO_4$ in Platinschale aufgeschlossen. Die gepulverte Schmelze wird mit kaltem H_2O extrahirt, die Lsg. von den Metallsäuren abdekantirt mit NH_3 gefällt, die Fällung in HNO_3 gelöst, andauernd gekocht, filtrirt und mit Oxalsäure gefällt, die geglühten Oxalate durch Auskochen von K_2CO_3 befreit, in HNO_3 gelöst und das Nitrat bis zu beginnender Zersetzung geschmolzen, wodurch zunächst Cer, Th, Ur, Fe abgeschieden werden (Nilson, B. 13. 1433; Krüss und Nilson, B. 20. 1676). — 100 g Samarskit werden mit 250 g käufl. HFl und 250 g H_2O übergossen, nach beendeter Reaktion noch 100 g Mineral eingetragen und überschüssige HFl durch Erhitzen entfernt, der Rückstand mit H_2O extrahirt, gut augewaschen, mit H_2SO_4 abgeraucht, in H_2O gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Abscheidung von Fe etc. wie oben (Roscoe, B. 15. 1274; vergl. auch Smith, Ch. N. 48. 13, 29 und 51. 289, 304).

Eigenschaften der rohen Ytteriterden. Zu den Bestandtheilen derselben zählen Y, Er, Tm, Ho, Dy, Tr, Zα, Yt, Dc, Gd, Sm, auch Sc und die Ceriterden Ce, La, Pr, Nd. Sind letztere durch K_2SO_4 entfernt worden, so haben sie nach Nordenskjöld (C. r. 103. 795), gleichgültig ob aus Gadolinit, Aeschynit, Xenotim, Kainosit, Fergusonit, Cleveït oder Fluocerit gewonnen, das gleiche durchschnittliche MG. 261,9: „Gadoliniumoxyd" $= R_2O_3$. Nach Rammelsberg (A. B. 1887. 549) trifft diess bei manchen Mineralien nicht zu. — Ytteriterden sind ein blaugelbes Pulver von hohem SG. Sie bläuen feuchtes Lakmuspapier, absorbiren CO_2 aus der Luft und sind auch in verd. Säuren llösl. Die Lsg. ist fällbar durch Alkalien, NH_3, Schwefelammonium und Oxalsäure. Zusammenstellung der Absorptionsstreifen sämmtlicher seltener Erden: Krüss und Nilson (B. 20. 2134). Ueber mathematische Beziehungen der Wellenlängen derselben: Nordenskjöld (C. r. 105. 989).

Trennungsmethoden. Da alle seltenen Erden einander sehr ähnlich sind, ist die Trennung derselben schwierig, sie kann nie durch nur eine Operation erreicht werden und erfordert manchmal vielhundertmalige Wiederholung. Man kontrollirt die Fortschritte derselben durch Untersuchung des Funken-, Emissions-, Absorptions-, Fluorescenz- oder Phosphorescenz(Elektroluminescenz)spectrums, durch Löslichkeitsbestimmungen oder Ermittelung des AG. Zu letzterem Zwecke wird durch Weissglühen erhaltene gewogene Erde mit H_2SO_4 in Lsg. gebracht und das Sulfat durch vorsichtiges Erhitzen im doppelten Tiegel bis zu konst. Gewicht (Bahr und Bunsen, A. 137. 1) vom Ueberschuss derselben befreit. Zur Bestimmung der Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate löst man das getrocknete gepulverte Sulfat in gleichen Theilen H_2O und ges. Lsg. von K_2SO_4, setzt dann noch 12 bis 15% des angewandten H_2O und 100% des angewandten Sulfates an fetsem K_2SO_4 zu und digerirt bei 30 bis 35°. Aus der klaren Lsg. wird die Erde durch KOH gefällt und nach starkem Glühen gewogen. Sie kann dann gleichzeitig zur Bestimmung des AG. dienen (Marignac, A. ch. [5] 20. 535).

a) *Durch K_2SO_4*. Die Ceriterden geben Kaliumdoppelsulfate, die namentlich in ges. Lsg. von K_2SO_4 fast unlösl. sind, Yttererden geben mehr oder weniger lösliche. Man sättigt die Nitratlsg. mit K_2SO_4, indem man Krusten von festem Salz einstellt und über die Flüss. herausragen lässt (Mosander, Bahr und Bunsen, A. **137**. 1). — Man schüttelt anhaltend mit heiss ges. Lsg. in halbgefüllten Flaschen (Bettendorf, A. **256**. 159). — Man versetzt die verd. Lsg. mit K_2SO_4 und fraktionirt durch Zusatz von Alk. (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**. 398). — Zur völligen Trennung muss die Fraktionirung vielfach wiederholt werden. Man kocht die in H_2O vertheilten Sulfate mit Oxalsäure, glüht die erhaltenen Oxalate, löst in HNO_3 und fällt wieder (Auer v. Welsbach, M. **4**. 631) oder man zersetzt die in H_2O gelösten Sulfate mit K_2CO_3 und löst die Hydroxyde in H_2SO_4. Man kann so die Anwendung grösserer Mengen von neuem K_2SO_4 vermeiden, indem man dieses immer regenerirt (Marignac, A. ch. [5] **20**. 535). Ueber Trennung der Erden durch K_2SO_4 vergl. auch Krüss, A. **265**. 7.

b) *Durch NH_3*. Man fällt die Lsg. der Erden fraktionell mit NH_3, muss aber die Operationen oft wiederholen (Mosander). Die Methode ist vielfach angewendet worden. Benützt man Essigsäure zum Lösen der Hydroxyde, so ist zu beachten, dass manche Erden aus viel Ammoniumacetat haltender Lsg. durch NH_3 nur langsam abgeschieden werden (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **111**. 397). Krüss (l. c.) empfiehlt die Fraktionirung in so verd. Lsg. vorzunehmen, dass NH_3 nicht sofortige Fällung bewirkt.

Möglichkeit der Trennung der Erden durch Fällung mit Anilin in alkohol. Lsg. Krüss (l. c.).

c) *Durch Fraktioniren der Oxalate*. Man versetzt eine warme, schwach saure Lsg. der Erden mit Kaliumoxalat bis zur beginnenden Trübung, lässt erkalten, filtrirt ab, fällt weiter, bis alles abgeschieden ist. Die Niederschläge enthalten K, die zuerst fallenden (reich an Tr und Er) sind kryst., die späteren (reich an Y) pulverig. Bei Behandlung mit Säuren lösen sie sich in umgekehrter Ordnung. Die Oxalate werden geglüht, mit H_2O ausgekocht und eventuellen weiteren Trennungen unterzogen (Mosander, J. pr. **30**. 288; Delafontaine, A. **134**. 99). — Man versetzt die Lsg. der Erden mit so viel Säure, dass Oxalsäure eben noch eine Trübung hervorbringt, und fraktionirt durch theilweise Neutralisation mit NH_3 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **103**. 628).

Durch Auskochen roher Oxalate mit Lsg. von Kaliumoxalat gehen vorwiegend Di und farblose Erden in Lsg. Letztere ist durch NH_3 nicht direkt fällbar und muss mit HNO_3 abgedampft werden (Krüss, A. **265**. 21).

d) *Formiate* der selteneren Erden besitzen eine verschiedene Löslichkeit. Die der Ceriterden sind sehr schwer lösl., die des Y und Er kryst. erst aus syrupdicker Lsg. Sie wurden von Delafontaine (A. ch. [5] **14**. 238) zu Trennungen benutzt, bilden aber nach Marignac (A. ch. [5] **20**. 535) leicht übersättigte Lsgn., ihre Anwendung ist nicht zu empfehlen. Vergl. auch Roscoe (B. **15**. 1274).

e) *Durch partielle Zersetzung der Nitrate*. Man schmilzt diese bis zum deutlichen Auftreten der ersten Blasen von Stickoxyd, löst die erkaltete Schmelze in möglichst wenig kochendem H_2O, lässt er-

kalten und trennt vom abgeschiedenen bas. Salz. Die Lauge wird abgedampft, erhitzt etc., bis alles abgeschieden ist. Man erhält so eine Reihe von Fraktionen, die analog weiter behandelt werden (Bahr und Bunsen, A. **137.** 1). — Manchmal empfiehlt es sich, das Erhitzen der Schmelze bis zur Dickflüssigkeit zu treiben, wodurch überbasische Salze erhalten werden (Deville und Damour, C. r. **59.** 270; Marignac, C. r. **87.** 578; Nilson, B. **1880.** 1430).

f) *Behandlung der Nitratlösung mit Oxyden* („Oxydverfahren“, Auer v. Welsbach, M. **4.** 630). Man macht die heisse Nitratlsg. durch Einrühren von Oxyden basisch und erhält durch Erkalten oder Kochen mit H_2O basisches resp. überbasisches Salz. (Vergl. weiter unten und bei Yb.)

Darstellung und Eigenschaften reiner Yttriumverbindungen. Nach Bahr und Bunsen (A. **137.** 1) werden Cerit- und Ytteriterden zunächt durch K_2SO_4 getrennt, dann Er und Y durch Fraktioniren als basisches Nitrat abgeschieden. Aus den weniger zersetzlichen Fraktionen werden die dort angereicherten Ceriterden nochmals durch K_2SO_4 und der Rest des Er durch stärkeres Erhitzen der Nitrate als überbasisches Salz entfernt.

Nach Auer v. Welsbach (M. **4.** 641) werden Gadolinitoxyde mit HNO_3 angerührt, abwechselnd mehr Oxyde und HNO_3 hinzugefügt, ohne letztere vorwalten zu lassen. Die Masse wird schliesslich breiig. Man lässt erkalten, löst durch vorsichtigen Zusatz von HNO_3 unangegriffene Oxyde, saugt den restirenden Niederschlag von basischem Erbinnitrat ab und wäscht mit Alk. Aus der Mutterlauge kann man nach zweckmässig vorgenommener Scheidung des Ce durch Abdampfen, Schmelzen, vorsichtiges Erhitzen bis zur nicht mehr zunehmenden Trübung und Ausziehen mit H_2O weitere Fraktionen derart gewinnen, dass man etwa 0,1 (durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Oxalates) in Oxyd verwandelt und dieses mit H_2O angerührt zu heisser Nitratlsg. hinzufügt. Durch fünf bis sechs Operationen kann man die Ytteriterden völlig abscheiden. Zur weiteren Trennung kann man die Fraktionen von basischem Nitrat theilweise in HNO_3 lösen, aus der erhaltenen Nitratlauge den andern Theil systematisch umkrystallisiren und dann wieder das Oxydverfahren anwenden, das nach vier bis fünf Reihen zu reinen Erbinfraktionen führt. Den Yttriumfraktionen werden durch Sättigen der Nitratlsg. mit Oxyden und Versetzen der klaren kochenden Lsg. mit H_2O die letzten Mengen der Er als überbasisches Salz entzogen.

Cleve benutzte auch die fraktionirte Fällung der Nitrate durch Oxalsäure (C. r. **95.** 1225). Zur Entfernung von Sm, Zα und Zβ unterwarf Lecoq de Boisbaudran ein als reinste Yttria geltendes Präparat 32 Reihen fraktionirter Fällung mit NH_3 und die basischeren Fraktionen 26maliger Fraktion als Oxalat. Auch hier erhielt er die reinste Yttria als letzte Ausfällung (C. r. **101.** 552).

Die von Bahr und Bunsen beschriebenen Yttriumverbindungen sind fast ganz frei von fremden Erden. Crookes beobachtete, dass Yttriumsulfat, im luftleeren Raume funkenloser Entladung (strahlender Materie) ausgesetzt, ein Phosphorescenzlicht gibt, dessen Spectrum durch gewisse helle Banden charakterisirt ist (Soc. **35.** 262). Einige derselben sind durch Sm verursacht (C. r. **100.** 1380). Durch vieltausend-

malige Trennungen mit NH_3 konnte Crookes Erden erhalten, die ein verschiedenes Phosphorescenz-, aber gleiches Funkenspectrum — das des gew. Y — gaben. Er vermuthet die Gegenwart differenter Körper und schliesst daraus die Spaltbarkeit der Yttriummoleküle in Submoleküle, Metaelemente mit den Symbolen $G\alpha$ bis $G\eta$. (Hierüber und über Phosphorescenzspectren des Y siehe Soc. **55**. 258; vergl. auch Ch. N. **54**. 39, 155; **55**. 107, 119, 131; **56**. 62, 81; C. r. **100**. 1380, 1495; **102**. 550, 1464.) — Nach Lecoq de Boisbaudran ist Y nur durch sein Funkenspectrum charakterisirt, besitzt kein Phosphorescenzspectrum und dieses wird gewöhnlich nur durch einen kleinen Gehalt an $Z\alpha$, $Z\beta$ etc. verursacht, deren Banden mit den von Crookes für $G\alpha$, $G\beta$, $G\vartheta$, $G\zeta$ beschriebenen zusammenfallen. (Hierüber und über Fluorescenzspectren des Y überhaupt siehe Bl. [3] **3**. 53; vergl. auch C. r. **100**. 1437; **101**. 552, 588; **102**. 899, 1536; **103**. 113, 628.)

Yttriumsalze geben kein Absorptionsspectrum, der glühenden Erde kommt kein Emissionsspectrum zu (Bahr und Bunsen, A. **137**. 1). — Funkenspectrum: Bunsen (P. A. **155**. 366); Thalén (Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. **12**; A. ch. [4] **18**. 202; Bl. [2] **22**. 350); Auer v. Welsbach (M. **5**. 1). Yttriumsalze reagiren sauer, schmecken süss adstringirend und geben mit Alkalien, NH_3, Schwefelammon weisse, gallertige, im Ueberschuss unlösl. Fällungen. Alkalikarbonat löst die erst entstehende Fällung nur im grossen Ueberschuss, Ammoniumkarbonat dagegen leicht. K_2SO_4 gibt nur in konz. Lsg. eine Abscheidung. Besonders charakteristische Reaktionen sind nicht bekannt. Ueber W. von Y siehe Cleve, Bl. [2] **21**. 344, vergl. auch S. 1. Für AG. adoptirt Meyer-Seubert 89,6; neuerdings fand Cleve (Bl. [2] **39**. 120) 88,9.

Yttriummetall Y.

Aus Yttriumchlorid durch Elektrolyse oder Na (Cleve und Höglund, Bl. [2] **18**. 193; Humpidge und Burney, Soc. **35**. 111; vergl. auch Wöhler, P. A. **13**. 580; Popp, A. **131**. 186). — Bildet sich beim Erhitzen von Y_2O_3 mit 3 Mg (Winkler, B. **23**. 787).

Graues Pulver, zersetzt H_2O, doch trennte es Popp von beigemengtem Oxyd durch rasches Schlämmen mit H_2O. KOH wirkt erst beim Kochen ein (Popp).

Yttrium und Wasserstoff.

Yttriumwasserstoff. Durch Erhitzen von 226 Thln. (Er_2O_3 enthaltendem) Y_2O_3 mit 72 Mg in H erhielt Winkler (B. **24**. 1983) ein bräunlichgraues Produkt, das an der Luft erh. mit Wasserstoffflamme verbrannte und dessen Analyse ergab: 12,88% Y_2H_3, 72,56% Y_2O_3, 10,15% MgO und 4,41% Mg.

Yttrium und Sauerstoff.

Yttriumoxyd, Yttererde, Yttria Y_2O_3; 100 Thle. enthalten 78,92 Y, 21,08 O. Y_2O_3 wird erhalten durch Glühen des Hydrates, Nitrates, Sulfates

oder Oxalates bei Luftzutritt. Rein weisses Pulver, unschmelzbar, nicht flüchtig, leuchtet beim Glühen mit weissem kontinuirlichem Lichte (Bahr und Bunsen, A. **137**. 1). SG. 5,028 (Cleve), 5,046; spez. Wärme 0,1026, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. **13**. 1459). Gibt mit $CaCl_2$ anhaltend geglüht optisch inaktive Trapezoëder (Duboin, C. r. **107**. 99), mit Borax borhaltige, kurze, durch Säuren kaum angreifbare, mikroskopische Prismen. Unlösl. in H_2O. Llösl. in warmen Säuren, auch in Essigsäure. Zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen. Etwas lösl. in K_2CO_3 (Cleve).

Yttriumhydroxyd $Y_2O_3 + 6H_2O$ (Popp, A. **131**. 183) aus Yttriumsalzen und Alkalien. Gallertiger Niederschlag, absorbirt CO_2 aus der Luft. Neutralisationswärme nach Thomsen (Therm. Unt. I. 375) für $HCl = 3 \times 23570$, für $H_2SO_4 = 3 \times 25070$ cal.

Yttriumsuperoxyd. $Y_4O_9 + xH_2O$ oder $Y_2O_3 + 3H_2O_2$ (?), aus Yttriumsulfat durch H_2O_2 und NH_3. — Gallertiger Niederschlag leicht zersetzlich (Cleve, Bl. [2] **43**. 53).

Yttrium und die Halogene.

Yttriumchlorid YCl_3; 100 Thle. enthalten 45,78 Y, 54,22 Cl. Man löst Y_2O_3 in HCl, dampft mit NH_4Cl ab und schmilzt (Cleve, Bl. [2] **21**. 344). Leitet man CO und Cl über glühendes Y_2O_3, so sublimirt im starken Gasstrom YCl_3 (Duboin, C. r. **107**. 243). Nach Berzelius und Rose (P. A. **59**. 101) soll das aus Y_2O_3, C und Cl entstehende Chlorid im Rückstand bleiben.

Kryst. blätterige Masse, erh. sich mit H_2O (Cleve). — Leicht schmelzbare, hygroskopische, doppelbrechende Blättchen (Duboin).

$\mathbf{YCl_3 + 6H_2O}$, farblose, platte Prismen, zerfliesslich, schwerlösl. in Alk. und in Aether, verliert beim Erhitzen HCl (Cleve und Höglund, Bl. [2] **18**. 193).

YOCl, aus Y_2O_3 und Cl, unlösl. in H_2O (Popp, A. **131**. 179).

$\mathbf{YCl_3 + 3HgCl_2 + 9H_2O}$, llösl. in H_2O und Alk., zerfliesslich (Popp l. c.).

$\mathbf{YCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O}$. Prismen, llösl. in H_2O. Verliert $3H_2O$ über H_2SO_4 (Ahlén, Bl. [2] **27**. 365).

$\mathbf{YCl_3 + 2AuCl_3 + 16H_2O}$, grosse Krystalle, llösl. in H_2O (Clève).

$\mathbf{2YCl_3 + 3PtCl_2 + 24H_2O}$, aus $BaPtCl_4$ und Yttriumsulfat, grosse, schiefe, vierseitige Prismen (Nilson, B. **1876**. 1147).

$\mathbf{2YCl_3 + PtCl_4 + 21H_2O}$; $\mathbf{2YCl_3 + 3PtCl_4 + 30H_2O}$ (Nilson, B. **1876**. 1059).

$\mathbf{4YCl_3 + 5PtCl_4 + 52H_2O}$, sehr zerfliesslich, verliert $36H_2O$ über H_2SO_4 (Cleve).

Yttriumchlorat $Y(ClO_3)_3 + 9H_2O$ (?), zerfliessliche Krystalle, llösl. in Alk. (Cleve und Höglund).

Yttriumperchlorat $Y(ClO_4)_3 + 9H_2O$ (?), sehr zerfliessliche Krystalle (Cleve und Höglund).

Yttriumbromid YBr_3. Man leitet CO und Br über glühendes Y_2O_3 (Duboin, C. r. **107**. 243). Y_2O_3 löst sich leicht in HBr, Yttriumhydroxyd ebenso in Br.

$YBr_3 + 9H_2O$, aus der Lsg. bilden sich über H_2SO_4 zerfliessliche Nadeln, llösl. in Alk., unlösl. in Aether (Cleve und Höglund).

Yttriumbromat $Y(BrO_3)_3 + 9H_2O$, aus Bariumbromat und Yttriumsulfat und Verdunsten im Vakuum. Farblose, feine Nadeln, llösl. in H_2O, weniglösl. in Alk., verliert über H_2SO_4 $7{,}5H_2O$. Zersetzt sich bei 100 bis 110° (Cleve und Höglund).

Yttriumjodat $Y(JO_3)_3 + 3H_2O$, entsteht als anfangs wieder verschwindender Niederschlag aus Y-Salzen und HJO_3 (Cleve und Höglund), löst sich in 190 Thln. H_2O (Berlin).

Yttriumperjodat $Y_2O_3.J_2O_7.8H_2O$ (Cleve, Bl. [2] **21**. 345), aus Yttriumacetat und HJO_4 bis zur Lsg. des anfangs entstehenden Niederschlags. Beim Stehen scheidet es sich als mikrokryst. Niederschlag ab, verliert kein H_2O bei 100°.

$3Y_2O_3.J_2O_7.6H_2O$, aus HJO_3 und überschüssigem Yttriumacetat, weisser, voluminöser Niederschlag (Cleve und Höglund).

Yttriumfluorid YFl_3, aus Nitrat und HFl, gallertiger, beim Erwärmen amorph pulveriger Niederschlag, nach dem Trocknen desselben bei 120° wasserfrei. Scheint bei 100° getrocknet 1 Mol. H_2O zu enthalten (Cleve).

Yttrium und Schwefel.

Yttriumsulfid Y_2S_3 (?). Beim Erhitzen von Yttriumchlorid in H_2S erhielt Cleve ein gelbes Pulver, das mit H_2O H_2S entwickelt. Nach Popp auch aus Y_2O_3 und CS_2 darstellbar, nicht nach Cleve.

$Y_2S_3 + Na_2S$, durch Erhitzen eines Gemenges von Y_2O_3 und NaCl im H_2S-Strom auf 1000° (Duboin, C. r. **107**. 243). Grünliche, mikroskopische, hexagonale Prismen, entzündet sich unter Rothglut.

Yttriumsulfit $Y_2(SO_3)_3 + 3H_2O$, aus Hydrat und wässeriger SO_2 und Ausfällen mit Alk. als amorphes Pulver, durch Erhitzen als mikroskopische Nadeln (Cleve).

Yttriumdithionat $Y_2(S_2O_6)_3 + 18H_2O$, aus $Ba_2S_2O_6$ und Sulfat und Verdunsten im Vakuum. Strahlig kryst. Masse; zerfliesslich, llösl. in H_2O, wlösl. in Alk. (Cleve, vergl. auch Berlin).

Yttriumsulfat $Y_2(SO_4)_3$; 100 Thle. enthalten 48,66 Y_2O_3, 51,34 SO_3. Durch Trocknen von wasserhaltigem Sulfat bei 115°. SG. 2,52 (Cleve und Höglund). SG. 2,612, spez. Wärme 0,1319 (Nilson und Pettersson, B. **13**. 1459). Erh. sich mit H_2O, löst sich darin reichlicher und schneller als krystallwasserhaltiges Salz (Bahr und Bunsen, A. **137**. 1). 100 Thle. H_2O von gewöhnlicher T. lösen 15,2 Thle., die gesättigte Lsg. scheidet bei 50° wasserhaltiges Salz ab (Cleve und Höglund).

$Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, durch Verdunsten oder Erwärmen der wässerigen Lsg. farblose, durchsichtige, kleine Krystalle. Monoklin, gemessen (Rammelsberg, P. A. **115**. 579 und Topsoë, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. **5**. 25), isomorph mit Didym- und Cadmiumsulfat. Nach Kopp nicht wirklich isomorph mit $CdSO_4$ (B. **12**. 912). — SG. 2,540, spez. Wärme 0,2257 (Nilson und Pettersson l. c.). — 100 Thle. kaltes H_2O lösen 9,3 Thle. Salz, 100 Thle. kochendes H_2O lösen 4,8 Thle.

(Cleve und Höglund). Lösungswärme für $Y_2(SO_4)_3 + 8,04 H_2O = + 10680$ cal. (Thomsen, Therm. Unters. III. 190).

$2Y_2O_3 . SO_3 . 10H_2O$, aus neutralem Sulfat durch wenig NH_3. Weisser Niederschlag absorbirt CO_2 aus der Luft (Cleve).

$Y_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$, aus 1 Mol. $Y_2(SO_4)_3$ und 3 Mol. K_2SO_4. Krystallrinden (Cleve).

$Y_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$, aus den Mutterlaugen des obigen. Nadeln, 100 ccm kalter gesätt. Lsg. von K_2SO_4 lösen 4,865 g Y_2O_3 als Sulfat (Cleve und Höglund).

$Y_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$, weisses amorph. Pulver, llösl. in H_2O (Cleve).

$Y_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 9H_2O$, kleine Tafeln. Verliert $4H_2O$ über H_2SO_4 (Cleve).

Yttrium und Stickstoff.

Yttriumnitrat $Y(NO_3)_3 + 6H_2O$; 100 Thle. enthalten 29,64 Y_2O_3, 42,22 N_2O_5, 28,13 H_2O. Durch Auflösen von Y_2O_3 in HNO_3 und Verdunsten über H_2SO_4. Grosse, durchsichtige Krystalle, llösl. in H_2O, Alk. und Aether, an feuchter Luft zerfliesslich. Verliert 3 Mol. H_2O über H_2SO_4 oder bei 100° (Cleve und Höglund).

$Y(NO_3)_3 + Y(OH)_3 + 3H_2O$. Man erh. neutrales Salz bis zum Auftreten von Stickoxyden, löst den erstarrten glasigen Rückstand in möglichst wenig kochendem H_2O und lässt erkalten. Zerfliesslich, löst sich unzersetzt in neutralem Nitrat, mit reinem H_2O gibt es beim Kochen gelatinöses, überbasisches Salz (Bahr und Bunsen, A. **137**. 1).

Yttrium und Phosphor.

Yttriumphosphat YPO_4; 100 Thle. enthalten 61,57 Y_2O_3, 38,43 P_2O_5. Kommt als Xenotim oder Wiserin in der Natur vor. Schmilzt man gefälltes Phosphat mit 10 Thln. YCl_3, so erhält man nach dem Auslaugen mit H_2O und Essigsäure kleine glänzende Nadeln von den Formen des natürlichen Xenotim (Radominsky, Bl. [2] **23**. 178; auch C. r. **80**. 304). Xenotim löst sich schwer in viel konz. HCl, leicht, wenn er erst mit wenig HCl erh. wird (Wartha, A. **139**. 237).

$YPO_4 + 2H_2O$, aus Yttriumnitrat und H_3PO_4, kryst. werdende Gallerte, llösl. in Säuren (Cleve).

Yttriumpyrophosphat $2Y_2O_3 . 3P_2O_5$. Aus Sulfat und schmelzender H_3PO_4. Mikroskopische sechsseitige Täfelchen. SG. 3,059, schmilzt nicht vor dem Lothrohr, unlösl. in Säuren (Johnson, B. **22**. 979).

$Y_2(H_2P_2O_7)_3 + 7H_2O$, durch Auflösen von Y_2O_3 in wässeriger Pyrophosphorsäure. Kugelförmige Aggregate, verliert $6H_2O$ über H_2SO_4, schmilzt nicht beim Glühen (Cleve).

$YNaP_2O_7$, aus Phosphorsalz und Y_2O_3 (Wallroth, Bl. **39**. 316).

Yttriummetaphosphat $Y(PO_3)_3$. Man versetzt Yttriumnitrat mit überschüssiger H_3PO_4, dampft ab, glüht gelinde und extrahirt mit H_2O. Weisses, schweres Krystallpulver, unlösl. in H_2O und Säuren (Cleve).

Yttrium und Kohlenstoff.

Yttriumkarbonat $Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. Man leitet CO_2 in in H_2O suspendirtes Hydroxyd (Cleve). Yttriumsalze geben mit Na_2CO_3 einen gallertigen Niederschlag, der allmählich kryst. wird, aber etwas Na enthält (Popp). Unlösl. in H_2O, sehr wlösl. in wässeriger CO_2, verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, bei 130° wasserfrei, gibt beim Glühen Y_2O_3 (Cleve und Höglund).

$\mathbf{Y_2(CO_3)_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O}$. Durch Digestion von Yttriumchlorid mit überschüssigem Na_2CO_3 verwandelt sich der anfangs enstandene voluminöse Niederschlag in lange, biegsame Nadeln, zersetzt sich nicht mit H_2O (Cleve).

$\mathbf{Y_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2HO_2}$ (Cleve).

Yttriumkaliumeisencyanür $YKFe(CN)_6 + 2H_2O$, weisser Niederschlag (Wyrouboff, A. ch. [5] 8. 444; Cleve und Höglund).

Yttriumkobaltocyanür $Y_2Co(CN)_6 + 2{,}5H_2O$ (?), aus Kaliumkobaltcyanür, Yttriumnitrat und etwas Alkohol als Niederschlag (Cleve und Höglund).

Yttriumplatincyanür $Y_2[Pt(CN_4)]_3 + 21H_2O$, grosse Krystalle, llösl. in H_2O (Cleve und Höglund).

Yttriumrhodanid $Y(SCN)_3 + 6H_2O$, gut ausgebildete Prismen, llösl. in H_2O, Alk., Aether, luftbeständig (Cleve und Höglund).

$\mathbf{Y(SCN)_3 + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O}$, Tafeln, schwerlösl. in warmem H_2O, viel weniger in kaltem, verliert $14H_2O$ über H_2SO_4 (Cleve, Bl. [2] **21**. 346).

Andere Verbindungen.

Yttriumsilikat Y_2SiO_5. Ueber natürliche Yttriumsilikate vergl. S. 2. Erhitzt man 3 Thle. Y_2O_3, 1 Thl. SiO_2 und $30CaCl_2$ anhaltend im Windofen und extrahirt mit H_2O, so erhält man monosymmetrische doppeltbrechende, gadolinitähnliche Kryställchen (Duboin, C. r. **107**. 99).

$\mathbf{Y_2(CrO_4)_3 + K_2CrO_4 + xH_2O}$, schweres, gelbes Krystallpulver (Cleve).

$\mathbf{Y_2(WO_4)_3 + 3H_2O}$ (Berlin).

$\mathbf{Na_8Y_2(WO_4)_7}$ auf trockenem Wege, Krystalle (Högbom, Bl. [2] **42**. 2).

$\mathbf{Y_2.(4NO_2Pt)_3}$ mit 9 und $21H_2O$ (Nilson, J. pr. **16**. 241), rothe Krystalle, llösl. in H_2O.

$\mathbf{Y_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 27H_2O}$, gelbgrüne, zerfliessliche Krystalle (Nilson, J. pr. **21**. 172).

Anwendung von Yttriumverbindungen. Diese und Verbindungen anderer seltener Erden (Er, La, Pr, Nd, Ce etc., auch Zr und Th) werden zur Herstellung von Glühkörpern für Incandescenzgaslicht benutzt, indem man mit gewissen Mischungen derselben entsprechend geformte Baumwollgewebe imprägnirt und diese verascht. Es bleiben die Oxyde, welche unter einander eigenthümliche Verbindungen eingehen, in der ursprünglichen Form des Baumwollgewebes zurück, sie werden über einer entleuchteten Gasflamme zum Glühen gebracht und besitzen ausserordentliches Lichtemissionsvermögen (Auer v. Welsbach, D.R.P. 39162, 41945).

L. Haitinger.

Cer, Cerium Ce.

AG. 141,2 (139,86 Robinson, Proc. R. Soc. **37**. 150; 139,87 Brauner, M. **6**. 790); W. 3 und 4.

Geschichtliches. Das aus Cerit abscheidbare Gemenge von Oxyden des Ce, La, Pr, Nd etc., welches man heute kurzweg als Ceriterden bezeichnet, wurde 1803 von Klaproth und gleichzeitig von Hiesinger und Berzelius von den damals bekannten Oxyden als Ochroiterde oder Cererde unterschieden, nachdem schon 1751 Cronstedt und 1784 Bergmann auf ihre Eigenthümlichkeit hingewiesen. 1839 schied Mosander aus ihr das Lanthanoxyd und 1840 das Didymoxyd (Pr + Nd) ab.

Den Formeln der Cerverbindungen wurde vor 1870 ein Ceratom mit dem AG. von ca. 92 zu Grunde gelegt, bis Mendelejeff (Petersb. A. Bl. **16**. 45; A. Suppl. 8. 186) auf die widersprechende spez. Wärme aufmerksam machte und eine Erhöhung der AG. auf das 1,5 fache vorschlug. In älteren Abhandlungen finden sich daher die heutigen Cero- als Oxydsalze und die Ceri- als Oxyduloxydsalze beschrieben. Ce_2O_3 und CeO_2 entsprechen den alten CeO und Ce_3O_4. Die Formeln der anderen seltenen Erden wurden in analoger Weise geändert. Doch wurden später die Isomorphie des Cermolybdates mit Scheelit (Cossa) und die Zusammensetzung des sauren Cersulfates (Wyrouboff) nochmals zu Gunsten des alten AG. angeführt. Vergl. hierüber und über die Stellung der Erden im period. System Brauner, M. 3. 2; B. **15**. 115; **24**. 1328; Cleve, Bl. [2] **21**. 203; Nilson, B. **8**. 655; **9**. 1056, 1142; Rammelsberg, B. **9**. 1580; Cossa, G. **10**. 465; C. r. **98**. 990 und Mendelejeff; B. **14**. 2822; Winkler, B. **24**. 890; Delafontaine, N. Arch. ph. nat. **51**. 45; Wyrouboff, Bl. [3] **2**. 745.

Aeltere Abhandlungen, nur Gemenge betreffend: Cronstedt, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1751**. 227; Bergmann, das. **1784**. 121; Klaproth, A. Gehl. **2**. 303; Beiträge **4**. 141; Hiesinger und Berzelius, Afhandl. i. F. K. M. **1**. 58; A. Gehl. **2**. 397; Hiesinger, Afhandl. i. F. K. M. **3**. 283; **4**. 378; A. ch. **94**. 108; Gahn und Berzelius, Afhandl. **4**. 223; Schw. **16**. 248; Laugier, A. ch. **89**. 306; Schw. **19**. 54; Thomson, Trans. R. soc. Edinb. **6**. 384; Scheerer, P. A. **51**. 468.

Reinere Cerverbindungen: Mosander, Förh. Skand. Naturforsch. Stockholm **1842**. 387; P. A. **56**. 503; J. pr. **30**. 276; A. **32**. 235; **44**. 125; **48**. 210; Marignac, Arch. Sc. phys. nat. **8**. 265; **46**. 204; A. ch. [3] **27**. 209; A. min. [5] **15**. 275; A. **48**. 212; **68**. 212, 258; Beringer, A. **42**. 135; Hermann, J. pr. **30**. 184; **92**. 113; Bunsen, A. **86**. 285; Bunsen u. Jegel, A. **105**. 40; Kjerulf, A. **87**. 12; Holzmann, J. pr. **75**. 321; Z. **5**. 668; Stapf, J. pr. **79**. 257; Czudnowitz, J. pr. **80**. 16; **82**. 277; Lange, J. pr. **82**. 129; Holzmann, J. pr. **84**. 76; Berlin, Ueber Trennung der Ceritoxyde, Diss. Göttingen 1864; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **37**. 352; Zschiesche, J. pr. **107**. 65; Erk, Jenaer Z. **6**. 299; Z. **2**. 7, 114; Popp, A. **131**. 359; Wöhler, A. **144**. 251; Rammelsberg, P. A. **108**. 40; B. **6**. 84; **9**. 1580; Gibbs, Fr. **3**. 396. Bührig, J. pr. [2] **12**. 215; Jolin, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2 Nr. 14, auch Bl. [2] **21**. 533; Debray C. r. **96**. 828; Didier, C. r. **100**. 882, 1461; **102**. 823; Hillebrand und Norton, P. A. **155**. 633; **156**. 466; Brauner, M. **3**. 1; **6**. 785; Soc. **53**. 357; Hartley, Soc. **41**. 202; Robinson, Proc. R. Soc. **37**. 150.

Vorkommen. Ce findet sich in der Natur ziemlich selten, nie elementar und nur in Begleitung von La, Pr, Nd etc., häufig auch neben den Ytterelementen. Die zur Darstellung am häufigsten verwendeten Mineralien sind Cerit nach Rammelsberg (P. A. **107**. 63.) $(Ce\ etc.)_4(SiO_4)_3 + 3H_2O$; Orthit nach Engström (Z. für Kryst. **31**. 91) $2(^2/_5\,Fe\,.\,^3/_5\,Ca)_2SiO_4 + (^2/_{15}\,Fe + ^8/_{15}\,Al + ^5/_{15}\,Ce\ etc.)_6Si_4O_7 +$ 1 oder $2H_2O$ enthält auch etwas Th (seiner Zeit als Wasium beschrieben) und Yttererden. Silikate sind ferner Alanit, Tritomit, Erdmannit.

Titansilikate: Tschewkinit (mit Th) Mosandrit. — Titanniobate von 1 Ce u. Th: Aeschynit, Polymignit, Pyrochlor.

Monazit ist ein Cer-Thoriumphosphat mit etwas Silikat in isomorpher Mischung (Blomstrand, Geolog. Förh. Stockholm **9**. 160; Ch. C. **1889**. 2, 934). — Rhabdophan $(Ce\ etc.)PO_4 + H_2O$; (Hartley, Soc. **41**. 202). Aehnlich: Edwardit, Scovillit, Turnerit, Cryptolit, Churchit. — Kararfveït enthält auch Tl (Radominsky, Bl. [2] **21**. 294).

Karbonate sind Lanthanit (vorwiegend La) $La_2(CO_3)_3 + 8H_2O$ (Smith, Sill. Am. J. [2] **16**. 230); mit Fluorid: Parisit $(Ce\ etc.)_2(CO_3)_3 + CaFl_2$ (Bunsen, A. **53**. 860); Hamartit Ce 0,4 La 0,6 $(CO_3)_2Fl_2$ (Nordenskjöld, P. A. **136**. 628). Kyschtimit. Fluocerit ist reines Fluorid von Ce, La, Di und vielleicht identisch mit Tysonit.

In untergeordneter Menge finden sich Ceriterden in fast allen Yttriummineralien (S. 2). In Spuren sind sie — namentlich das leichter erkennbare Di — aufgefunden worden in schottischem Strontianit, Leucophan, Melinophan (Bequerel, C. r. **102**. 108), im Staffelit von Nassau, in Scheeliten von Traversella etc. (Cossa; G. **9**. 118; Horner Ch. N. **28**. 282), in Apatiten von Snarum, Kragerö (Rose, P. A. **84**. 30, Nordenskjöld, Gmelin-Kraut VI. Aufl. II. 499), von Jumilla in Spanien (de Luna, C. r. **63**. 220, Cossa, l. c.), im Serpentin von Hoittis, Finnland, von Asen, Schweden (Lychnell, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1826**. 181); endlich in Koprolithen, Tabakasche, Knochenasche, im

menschlichen Harn (Cossa, G. 10. 465; Schiaparelli und Peroni, G. 10. 390).

Ueber das angebliche reichliche Vorkommen in Hainstädter Thonen (Strohecker, J. pr. [2] 33. 132 u. 260) vergl. Blomstrand (J. pr. 33. 483) und Schertel (B. 1886. 1368), welche die absolute Abwesenheit von seltenen Erden darin konstatirten.

Im Sonnenspectrum wurden Ce-Linien beobachtet von Young (Sill. Am. J. 4. 356); Ce und La von Lockeyer (C. r. 86. 317); Hutskins u. Halden (Phil. Mag. [5] 24. 325) halten das Vorkommen von Ce in der Sonne für unsicher.

Abscheidung der Ceriterden. Man übergiesst feingepulverten, vorher ausgeglühten Cerit mit konz. H_2SO_4 (Marx, Sch. 52. 481; Marignac, A. ch. 8. 265; A. 68. 212) mit schwach verd. H_2SO_4 — 500 Cerit, 375 H_2SO_4, 500 H_2O (Debray, C. r. 82. 81) — wartet die freiwillig eintretende Reaktion ab und erh. bis zur dunkeln Rothglut, löst in eiskaltem H_2O, entfernt Cu etc. durch H_2S, oxydirt vorhandenes Fe durch Cl und fällt unter Zusatz von HCl durch Oxalsäure (Bunsen u. Jegel, A. 105. 43). Man rührt 500 g geschlämmten Cerit mit 200 bis 220 ccm Vitriolöl an und löst nach beendeter Reaktion in Eiswasser (Arche, M. 1883. 922). Aus der Sulfatlsg. kann man die Ceriterden auch als Sulfate durch Kochen abscheiden (Marignac, Ann. Sc. phys. nat. 8. 265; Bunsen, P. A. 155. 375), auch durch K_2SO_4 als Doppelsulfate (Wöhler, Prakt. Uebungen. 1854. p. 111; Beringer, A. 42. 135, vergl. Scheerer, P. A. 51. 468). — Man digerirt den vorher geglühten und auf Hanfkorngrösse zerkleinerten Cerit mit roher HCl auf dem Wasserbade, verdampft bis zur Trockne, extrahirt mit H_2O und wiederholt die Behandlung mit HCl (ein dann noch restirender Gemengtheil des Cerits kann mit H_2SO_4 aufgeschlossen werden). Die vereinigten Auszüge werden bei 50^0 mit Oxalsäure gefällt und die gut gewaschenen Oxalate in blanken Eisengefässen geglüht (Auer v. Welsbach, M. 4. 630). Ueber die Abscheidung aus Yttermineralien vergl. bei Y.

Die durch Glühen der Oxalate erhaltene rohe Ceriterde ist ein dunkelrothbraunes Pulver. Es besteht zum überwiegenden Theile aus CeO_2 neben den Oxyden von La, Nd, Pr, wenig Sm und Ytterelementen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Oxyde nicht bloss als ein Gemenge vorliegen, da sich beispielsweise CeO_2 in konz. HNO_3 gar nicht löst, die rohe Ceriterde aber ziemlich leicht (Auer v. Welsbach, M. 5. 508, auch Holzmann, Z. 1882. 668).

Darstellung reiner Cerverbindungen beruht im allgemeinen auf der geringeren Basicität des Cerdioxyds, insbesondere auf dessen Neigung zur Bildung basischer Salze. Um die nöthige vollständige Oxydation des Cers zu erleichtern, setzte Bunsen (A. 105. 40) den Oxalaten vor dem Glühen MgO zu, dies ist nach späteren Angaben aber nicht nöthig.

Mosander digerirte die vorher durch Befeuchten mit HNO_3 und Glühen gut oxydirten Oxyde mit sehr verd. HNO_3 (1 : 50 bis 100), wobei Ce zurückblieb. Die Trennung ist aber höchst unvollständig, sie wurde wieder angewendet von Frerichs u. Smith (A. 191. 331). Später

fällte Mosander (J. pr. **30**. 267) die salpetersaure Lsg. der Erden mit Kali und leitete Cl ein. Es löst sich alles bis auf Cerhydroxyd, mit welchem man die Operation bis zum Verschwinden der Absorptionsstreifen des Di wiederholt (Jolin, Bl. [2] **31**. 533; Hartley, Soc. **41**. 202). — Popp (A. **131**. 359) löst in HCl, fügt Natriumacetat hinzu, leitet Cl ein, oder versetzt mit NaOCl und kocht. Der ausfallende Niederschlag ist in H_2O etwas lösl. und muss mit Natriumacetat gewaschen werden (Erk, Z. **7**. 100).

Man löst 100 Thle. Oxyde in HNO_3, dampft im Wasserbade ein, löst in wenig H_2O, trägt in 1200 Thle. H_2O mit 2,4 Thln. H_2SO_4 ein und kocht. Das ausfallende basische Sulfat wird mit angesäuertem H_2O gewaschen, in wenig H_2SO_4 gelöst und die Lsg. in kochendes H_2O eingegossen; die letzten Operationen werden mehrmals wiederholt (Bunsen, P. A. **155**. 375). Man erhält weit bessere Ausbeute, wenn man schliesslich statt in H_2SO_4 in HNO_3 löst, überschüssige Säure verjagt und mit kochendem, salpetersäurehaltigem H_2O fällt (Brauner, M. **6**. 792).

Man löst das durch Glühen der Oxalate mit MgO erhaltene Produkt in HNO_3, trocknet ein und erh. auf 250 bis 300°, es bildet sich unlösl. basisches Cersalz (Czudnowitz, J. pr. **80**, 17), oder man erh. die Nitrate der Erden mit der 8 bis 10fachen Menge KNO_3 während einiger Stunden auf 300 bis 350°. Nach mehrmaliger Wiederholung erhält man reines Cersalz (Debray, C. r. **96**. 828; Bettendorf, A. **156**. 160). Nach Gibbs (Sill. Amer. J. [2] **37**. 352) verdampft man die Nitrate mit PbO_2 zur Trockne, erh., bis etwas Säure entweicht, und löst in H_2O. Ce bleibt im Rückstand (vergl. auch Zschiesche, J. pr. **107**. 65).

Bührig (J. pr. [2] **12**. 209) stellte didymfreies Cersalz dar durch Fällung als basisches Sulfat, Kochen mit HNO_3 und PbO_2, Abdampfen, Ausfällen durch kochendes H_2O und sorgfältiges Waschen des basischen Nitrates. Erhitzt man die Chromate der Erden auf 110°, so löst sich nach Pattinson und Clarke (Ch. N. **16**. 259) nur noch La und Di. — Beim Kochen der Nitrate mit ZnO und gepulvertem $KMnO_4$ geht Ce in den Niederschlag. Trennung unvollständig (Stolba, J. **1878**. 1059).

Man digerirt die Ceriterden, die aus feinkörnigen Oxalaten erhalten sein sollen, mit gleichviel HNO_3 und H_2O durch mindestens zehn Stunden. Die Lsg. enthält dann kein Ce, dieses ist in ein basisches Nitrat verwandelt, das in der konz. Lauge unlösl. ist und von ihr getrennt wird. Es ist aber lösl. in reinem H_2O und kann so von etwa vorhandener SiO_2 und unveränderten Oxydtheilchen befreit werden. Aus der Lsg. fällt es durch wenig HNO_3 aus. Oder man löst das basische Nitrat in HNO_3, fügt NH_4NO_3 hinzu und dampft ab. Es kryst. ein Doppelsalz frei von etwa noch anwesenden Di und La. Dasselbe kann aus verd. HNO_3 umkryst. werden (Auer v. Welsbach, M. **5**. 508).

Eigenschaften der Cerverbindungen. Ce bildet zwei Reihen von Salzen. Cerosalze, dem Ce_2O_3 entsprechend, sind meist farblos; Cerisalze, CeO_2 entsprechend, sind gelbroth. Sie werden durch Reduktionsmittel (H_2S, SO_2, Oxalsäure, Alk.) leicht in Cerosalze verwandelt. Cerihydroxyd gibt mit HCl erwärmt $CeCl_3$ und Cl_2. H_2S fällt Cerosalze nicht, Schwefelammonium fällt weisses Cerohydroxyd. Ammonium-

karbonat gibt weisse, im Ueberschuss etwas lösl. Fällung. Alkalien und NH_3 geben mit Cerosalzen weisse, an der Luft gelblich werdende Fällungen, mit Cerisalz rothbraunes Cerihydroxyd. Dieses entsteht auch aus Cerosalz mit KOH und Cl oder KOCl. Oxalsäure gibt weisses, erst käsiges, dann kryst. werdendes Cerooxalat, das nur in viel Säure lösl. ist. K_2SO_4 gibt weisse oder gelbliche, im Ueberschuss unlösl. Fällungen. Cerosalze mit HNO_3 und PbO_2 gekocht geben gelbe Lsg. von Cerisalz. Nach Bührig (J. pr. [2] **12.** 209) ist so noch 0,0005 g CeO_2 in 1 ccm nachweisbar. Fügt man zu einer Lsg. von Cersalz Ammoniumacetat und H_2O_2, erwärmt eventuell auf 50 bis 60°, so entsteht eine braune Abscheidung (Hartley, Soc. **41.** 202. Vergl. auch Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100.** 605). Bei der Elektrolyse von Cerosalz entsteht Cerihydroxyd (Smith, B. **13.** 751) eine Spur Cer? (Erk, Z. **7.** 114). Zur quantitativen Bestimmung wird Ce am besten als CeO_2 gewogen, oder auch die Menge J bestimmt, die dieses aus KJ und HCl freimacht. Von Stolba wurde die Titration des Oxalates mit Chamäleon empfohlen (J. **1882.** 1286; **1883.** 1563).

Cersalze zeigen kein Absorptionsspectrum, auch kein Phosphorescenzspectrum in strahlender Materie (Crookes, C. r. **92.** 1281). — Fluorescenz der Lsgn. durch ultraviolette Strahlen, siehe Soret (C. r. **88.** 1077); Funkenspectrum Bunsen (P. A. **155.** 366); Thalèn (A. ch. [4] **18.** 202); Brauner (M. **3.** 1).

Als AG. des Cers adoptirten Meyer und Seubert die von Bührig (J. pr. [2] **12.** 222) durch Verbrennen von völlig didymfreiem Oxalat erhaltene Zahl 141,20. Seitdem fand Robinson (Proc. R. Soc. **37.** 150) durch Umwandlung von Oxalat in Chlorid 139,858 und Brauner (M. **6.** 790) durch starkes Glühen von bei 440° getrocknetem Sulfat 139,87.

Cermetall Ce.

Bildung und Darstellung. Im unreinen Zustande schon von Mosander, später von Behringer (A. **42.** 136) aus $CeCl_3$ und Na erhalten. Man mischt Lsgn. von $CeCl_3$, KCl und NH_4Cl, dampft ab, schmilzt und glüht den Rückstand mit Na, Wöhler (A. **144.** 251). Konz. Cersulfat-Lsg. soll bei Elektrolyse Spuren von Ce geben (Erk, Z. **7.** 114). Durch Elektrolyse von geschmolzenem $CeCl_3$ erhielten Erk, Hillebrandt und Norton (P. A. **156.** 466) Ce nach Bunsen's Methode (P. A. **155.** 633) in folgender Weise (vergl. auch Frey, A. **183.** 367). Man bringt $CeCl_3$ in eine kleine Thonzelle, die in einen mit geschmolzenem Gemisch von KCl und NaCl gefüllten Porzellantiegel eingesenkt ist. Als + Elektrode verwendet man ein ringförmiges Eisenblech, als — Elektrode einen pferdehaardicken Platindraht, der aus einem Thonröhrchen hervorragt. Man regulirt die T., so dass das Chlorür an der Oberfläche erstarrt, elektrolysirt mit Kohlezinkelementen und beachtet, dass das gebildete Ce an der Luft manchmal explosionsartig verbrennt. Ueber Bildung eines pyrophorischen Gemenges von Ce und MgO durch Erhitzen von CeO_2 mit Mg bei Luftabschluss vergl. Winkler, B. **24.** 884.

Ce hat eigenthümliche Farbe und Glanz, ist politurfähig, hämmerbar und lässt sich zu Draht pressen. Härte des Kalkspaths, als

Draht etwa die des chemischen reinen Ag. SG. 6,628, nach dem Umschmelzen 6,728, es schmilzt leichter als Ag, viel schwerer als Sb (Hillebrandt und Norton l. c.). Spez. Wärme 0,04479 (Hillebrandt, P. A. **158.** 71). An trockener Luft beständig, an feuchter überzieht es sich mit Anlauffarben. Entzündungst. ist niedriger als die des Mg, Ritzen mit der Feile gibt Funken. Verbrennt mit grossem Glanze auch in Cl, schwieriger in Br und reagirt ohne Feuererscheinung in J, S, P und Cy. Mit H_2O entsteht langsam Hydroxyd. Wird von kalter H_2SO_2 und HNO_3 nicht angegriffen, von verd. HNO_3 oder HCl sehr heftig. Reduzirt Phosphate und Sulfate (H. u. N). Ueber Bildung eines Ceramalgames vergl. Winkler, B. **24.** 883.

Cer und Wasserstoff.

Cerwasserstoff CeH_2. Man erh. ein inniges Gemenge von 172 Thln. CeO_2 und 64 Thln. Mg in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann nach Abschluss der Ausströmungsöffnung des H — so dass immer noch ungehindert H aus dem Kipp-schen Apparate nachströmen kann — rasch stärker. Es erfolgt spontane Reaktion unter rapider Absorption von H (für 20 g Mischung etwa 1,5 l H). Das in H erkaltete Produkt besteht aus einem Gemenge von CeH_2 mit etwa 5% CeO_2 und 38% MgO, welche ihm nicht entzogen werden können.

Rothes Pulver, lässt sich von einer Stelle aus anzünden und brennt dann mit einer Wasserstoffflamme, CeO_2 zurücklassend, gibt beim Kochen mit H_2O weisses Hydroxyd und H, ähnlich wirken Säuren. Manche Metallsalzlsgn. werden metallisch gefällt. Gibt beim Glühen mit CeO_2: Ce_2O_3 und H.

Cer und Sauerstoff.

Cerooxyd, Cersesquioxyd, Ceroxydul Ce_2O_3; 100 Thle. enthalten 85,50 Ce, 14,50 O. Durch Glühen von Cerokarbonat in ozonfreiem H (Rammelsberg, P. A. **108.** 63). Kryst. Cerooxyd entsteht nach Nordenskjöld (P. A. **114.** 616) durch 24stündiges Glühen von Cerooxyd mit wenig Borax im Porzellanofen und Ausziehen mit HCl. Soll auch durch heftigstes Glühen von CeO_2 im Kohletiegel oder im Wasserstoffstrom entstehen (Mosander, Beringer, A. **42.** 134).

Ueber Bildung eines Gemenges von Ce_2O_3 mit MgO durch Glühen von CeO_2 und Mg vergl. Winkler, B. **24.** 884. Blaugraues Pulver, nimmt an der Luft rasch und unter Erhitzung O auf (Rammelsberg, l. c.). Die Kryst. zeigen tesserale Formen. SG. 6,937 bis 7,092. Verändert sich nicht beim Glühen an der Luft, ist unlösl. in HCl, aber durch konz. H_2SO_4 aufschliessbar, indem es sich nach dem Erhitzen damit in Alk.-haltiger HCl löst (Nordenskjöld l. c.).

Cerohydroxyd. Weisser voluminöser Niederschlag, Neutralisationswärme mit HCl $= 3 \times 24160$ cal., mit $H_2SO_4 = 3 \times 26030$ cal. (Thomson, Therm. Unters. I. 375) wird an der Luft gelblich.

Cerioxyd, Cerdioxyd (Ceroxyduloxyd, Cersuperoxyd) CeO_2; 100 Thle. enthalten 81,56 Ce, 18,44 O. Durch Glühen von Cerhydroxyd, -karbonat, -nitrat, -sulfat oder -oxalat an der Luft, durch Verbrennen von Ce. Auch durch Glühen von Cerkarbonat neben CO (Rammelsberg, A. **108**. 64).

Weisses Pulver mit Stich ins Citronengelbe, wird in der Hitze pomeranzengelb (Bunsen, P. A. **155**. 376). Hell lachsfarben (Bührig, J. pr. [2] **12**. 231). Wird durch Glühen ohne Gewichtverlust bleibend olivengrün (Bunsen, A. **105**. 451), vergl. dagegen bei Ce_2O_3. SG. 6,739; spez. Wärme 0,0877, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. **13**. 1459). Löst sich, wenn völlig rein, selbst nicht in heisser HCl oder HNO_3, wohl aber in H_2SO_4 unter Bildung von etwas Cerosalz und Ozon (Sonnenschein, B. 3. 363). HCl und KJ gibt Cerchlorür und freies J (Bunsen, A. **105**. 45). Wird durch Glühen mit C nicht zu Metall reduzirt (Beringer, A. **42**. 136). Verändert sich nicht beim Schmelzen mit $KClO_3$ und KOH (Rammelsberg, P. A. **108**. 62). Ueber Verhalten von unreinem CeO vergl. bei Ceriterden.

Cerihydroxyd $2CeO_2 + 3H_2O$, wenn lufttrocken (Rammelsberg, Brauner, M. 3. 6). Man fällt Cerosalz durch KOH und leitet Cl ein (Mosander, J. pr. **30**. 276). Man zersetzt basisches Cerisulfat durch NH_3 (Erk).

Gelber oder röthlichbrauner Niederschlag, zieht CO_2 aus der Luft an (Erk), löst sich leicht in HNO_3 oder H_2SO_4 zu Cerisalz, in HCl zu Cerosalz und Cl gibt mit HFl Certetrafluorid (Brauner, M. 3. 6), löst sich etwas in Ammoniumkarbonat (Ordway, Sill. Am. J. [2] **26**. 205). Nach Carnelley und Walker (Soc. **53**. 84) scheint das normale Hydroxyd $Ce(OH)_4$ noch bei einer T. bis zu 600° ziemlich beständig zu sein.

Cersuperoxyd $CeO_3 + XH_2O$ (?) Vielleicht $CeO_2 + H_2O_2$ (Cleve, Bl. [2] **43**. 57). Aus Cerosulfat mit NH_3 und H_2O_2 oder aus Cerosalz, Natriumacetat und H_2O_2 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100**. 605). Voluminöser, dem Eisenhydroxyd ähnlicher Niederschlag, aber mehr orange. — Zum Nachweis des Ce verwendbar (siehe auch Hartley, Soc. **41**. 202). — $2CeO_3 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + O_2 + H_2O$ (Cleve l. c.). Ueber Cersuperoxyde von Hermann, J. pr. **30**. 189; **92**. 113 und Popp, A. **131**. 361 vergl. Erk, Z. **7**. 109.

Cer und die Halogene.

Cerchlorid $CeCl_3$; 100 Thle. enthalten 57,09 Ce und 42,91 Cl. Man löst Cerkarbonat in HCl, dampft ein, mischt den Rückstand mit NH_4Cl und trägt in einen glühenden Tiegel ein (Wöhler, Hillebrandt u. Norton, P. A. **156**. 466) oder man erh. den Rückstand unter Ueberleiten von Cl im Glasrohre (Beringer, A. **42**. 136). — Man erh. Cerooxalat in einem Strom von HCl erst gelinde, dann nahe zur Rothglut (Robinson, Soc. **37**. 150). — Man glüht CeO_2 heftig in einem Strome von CO und Cl (Didier, C. r. **101**. 882). — Entsteht auch durch Erhitzen von Ce_2S_3 in sauerstofffreiem Cl (Mosander)

oder durch Verbrennen von Ce in Cl (Hillebrandt und Norton), von Oxyd in CCl_4-Dampf (L. Meyer, B. 20. 681).

Farblose, kryst., leicht schmelzbare Masse. Löst sich unter Zischen in H_2O (Robinson l. c.). O wirkt bei Rothglut ein (Didier); K, Na scheiden Ce ab.

$2 CeCl_3 + 15 H_2O$. Aus Cerooxyd oder Cerihydroxyd und HCl. CeO_2 löst sich in HCl nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln. Lange (J. pr. 82. 135) verwendete als solches Ferrocyanwasserstoff.

Farblose, vierseitige Säulen, verwittert nicht über H_2SO_4 (Jolin, Bl. [2] 21. 533), verliert beim Erhitzen H_2O, dann HCl. Die Lsg. in Alk. verbrennt mit grüner Flamme (Berzelius).

Ceriumoxychlorid CeOCl. Wird als Nebenprodukt der Darstellung von Ce aus $CeCl_3$ und Na durch Abschlämmen der Schlacke mit H_2O und verd. HCl gewonnen (Wöhler, A. 144. 253). Man lässt mit N verd. Wasserdampf auf ein geschmolzenes Gemisch von $CeCl_3$ und NaCl einwirken (Didier, C. r. 101. 882). Bildet sich auch beim Erhitzen von wasserhaltigem $CeCl_3$ (Berzelius) und bei der Elektrolyse von geschmolzenem $CeCl_3$ (Erk, Z. 7. 114). Glimmerartige Krystallblättchen, silberweiss (Erk, Didier). Gibt mit H_2SO_4 Cerosulfat, konz. HNO_3 löst es langsam, HCl kaum (Wöhler). Llösl. in verd. Säuren (Didier).

$CeCl_3 + SnCl_4 + 9 H_2O$. Durch Verdunsten über K_2CO_3 in grossen, zerfliesslichen Krystallen (Cleve, Bl. [2] 31. 196).

$CeCl_3 + 4 HgCl_2 + 10 H_2O$. Farblose Hexaëder, luftbeständig, llösl. in H_2O, verliert $7\frac{1}{2} H_2O$ über H_2SO_4 (Jolin, Bl. [2] 21. 534).

$CeCl_3 + 3 Hg(CN)_2 + 8 H_2O$. Kryst. aus überschüssiges Chlorid haltender Lsg. in asbestartigen Nadeln. Sehr llösl. in H_2O. Ueber H_2SO_4 oder bei 100° wasserfrei (Ahlén, Bl. [2] 27. 365).

$CeCl_3 + AuCl_3 + 13 H_2O$. Gelbe dichroitische Kryst. (Jolin l. c.), nach Holzmann mit $10 H_2O$ (Z. für Chem. und Pharm. 1862. 668). Monoklin (Lang), zerfliesslich, llösl. in Alk.

$CeCl_3 + 2 PtCl_2 + 10 H_2O$. Aus Bariumplatinchlorür und Cerosulfat. Grosse, schiefe, vierseitige Prismen, llösl. in H_2O (Nilson, B. 1876. 1147).

$4 CeCl_3 + 3 PtCl_4 + 24 H_2O$. Grosse, rechtwinklige Prismen (Holzmann, J. pr. 84. 80) oder Tafeln (Jolin l. c.), zerfliesslich, llösl. in Alk.

$2 CeCl_3 + 2 PtCl_4 + 26 H_2O$. Rothe Krystalle (Jolin l. c.). Analyse passt besser auf $27 H_2O$ (Nilson, B. 1876. 1059). Ein Salz von ähnlicher Zusammensetzung beschrieb auch Marignac (A. ch. [4] 30. 65); tetragonal gem. Topsoë (Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. [2] V. 10).

Cerbromid $CeBr_3$. Aus Ceroxalat und HBr analog dem Chorür (Robinson, Soc. 37. 150). Das wasserhaltige in undeutlichen, sehr zerfliesslichen Krystallen von Jolin (Bl. [2] 21. 534) erhalten.

$CeBr_3 + AuBr_3 + 8 H_2O$. Glänzende, dunkelbraune, zerfliessliche Krystalle (Jolin).

Cerobromat $Ce(BrO_3)_3 + 9 H_2O$. Aus Cerosulfat und Bariumbromat. Farblose, blätterige und strahlige Masse, llösl. in H_2O (Rammelsberg, P. A. 55. 63).

Cerjodid $CeJ_3 + 9 H_2O$. Durch Lösen von Ceroxyd in JH und Ab-

dampfen unter Einleiten von H_2S. Rasch sich bräunende, dünne, farblose Krystalle, sehr zerfliesslich (Lange, J. pr. 82. 134).

Cerjodat $Ce(JO_3)_3 + 2H_2O$. Aus Cerosulfat und $NaJO_3$ (Rammelsberg, P. A. 44. 557) oder HJO_3 (Holzmann, J. pr. 75. 341; Jolin, Bl. [2] 21. 536). — Weisser, amorpher Niederschlag. Wlösl. in kaltem H_2O, wird durch anhaltendes Waschen damit zersetzt, daher mit Alk. zu waschen (Holzmann), llösl. in Säuren, verliert sein H_2O bei 100°.

Cerfluorid $CeFl_3$. Entsteht durch gelindes Erhitzen von $CeFl_4$ (Brauner, M. 3).

$2CeFl_3 + H_2O$. Durch Fällen von Nitrat mit HFl und Trocknen des schleimigen Niederschlages über H_2SO_4. — Harte, halbdurchsichtige Stücke, gibt beim Glühen an der Luft CeO_2 (Jolin, Bl. [2] 21. 533).

Certetrafluorid $CeFl_4 + H_2O$. Kommt [?] als Fluocerit in der Natur vor (Berzelius, Afhandl. 6. 56), basisches Fluorid als Fluocerin (Berzelius, Afhandl. 5. 67). Nach Gmelin-Kraut (II. 1. 520) Fluorür. Vergl. hierüber Brauner (M. 3. 8). — Durch Lösen von reinem Cerihydroxyd in wässeriger HFl und Abdampfen im Wasserbade zu erhalten. Spröde bräunlichgelbe Masse, gibt beim Erhitzen H_2O, HFl und ein Gas, das aus KJ J abscheidet (Fluor?) (Brauner, M. 3. 8, B. 14. 1944).

$2CeFl_4 + 3KFl + 2H_2O$. Durch Digestion von frischgefälltem Cerihydroxyd mit HFl.KFl. Beinahe weisses Pulver, mikroskopische Kombinationen von Würfeln und Oktaëdern, unlösl. in H_2O, gibt beim Erhitzen Fl [?] (Brauner l. c.).

Cer und Schwefel.

Cersulfid Ce_2S_3; 100 Thle. enthalten 74,64 Ce und 25,36 S. Bildet sich nach Berzelius, Mosander durch Erhitzen von Cerokarbonat in S, H_2S oder besser CS_2. Ce vereinigt sich direkt mit S-Dampf. Trockenes Cerhydroxyd verbrennt in H_2S zu CeO_2 und Ce_2S_3 (Lange, J. pr. 82. 132). Man glüht CeO_2 in H_2S auf eine die Glasschmelze noch nicht erreichende T.; auch durch Glühen von $CeCl_3$ mit ClNa im H_2S-Strom (Didier, C. r. 100. 1461). — Man glüht 1 Thl. CeO_2 und 3 Thle. Kaliumschwefelleber in bedecktem Tiegel und laugt mit H_2O aus (Mosander).

Zinnoberrothe, schwarze, unschmelzbare Masse. SG. 5,1 (Didier). Gelbgrüne oder goldgelbe Schuppen oder rothbraunes Pulver (Mosander). Luftbeständig, wird von H_2O nur in der Wärme und langsam zersetzt, löst sich in den verdünntesten Säuren ohne Abscheidung von S, löst sich in geschmolzenem Na_2S (Didier), verwandelt sich beim Kochen mit KOH in ein grünes Pulver (Oxysulfuret?) (Mosander).

Cerosulfit $Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2O$. Durch Lösen von Cerokarbonat in wässeriger SO_2, Erwärmen und Abfiltriren in der Hitze erhalten. Kleine Nadeln, leichter lösl. in kaltem H_2O, als in heissem (Jolin, Bl. [2] 21. 539).

Cerodithionat $Ce_2(S_2O_6)_3 + 24H_2O$. Grosse, gut ausgebildete Tafeln. Luftbeständig, llösl. in H_2O, verliert über H_2SO_4 $20H_2O$ (Jolin l. c.; auch Heeren, P. A. 7. 181). Wyrouboff (B. Mfr. 14. 83) beschreibt zwei trikline Salze mit 5 und mit $3H_2O$, die unter 15 bis 17° bezw.

über 20° auskrystallisiren. SG. bei 15°: 2,288 und 2,631. Beide Salze geben beim Erhitzen wenig SO_2 und lassen bei 300° einen Rückstand, der mit H_2O befeuchtet spontan SO_2 entwickelt.

Cerosulfat $Ce_2(SO_4)_3$; 100 Thle. enthalten 57,96 Ce_2O_3 und 42,04 SO_3. Man löst basisches Cerisulfat in H_2SO_4 und SO_2, dampft ein und trocknet die Krystalle anhaltend bei der T. des siedenden S. (Brauner, M. **6.** 793). — Man löst CeO_2 in SO_2 (Berthier) oder in H_2SO_4 und erh. das entstandene gelbe Salz vorsichtig (Zschiesche, J. pr. **107.** 81). — Man löst Cerokarbonat in H_2SO_4. — Aus saurer Lsg. ausgechiedene Krystalle lassen sich schwer durch Umkrystallisiren, am besten durch Waschen mit Alk. von freier H_2SO_4 befreien (Bührig, J. pr. [2] **12.** 219).

Weisses Pulver, SG. 3,912, spez. Wärme 0,1168 (Nilson und Pettersson, B. **13.** 1459), löst sich leicht in kaltem H_2O, aber nur dann, wenn durch allmähliches Eintragen und Schütteln die Bildung wasserhaltigen Salzes vermieden wird. Die kalt ges. Lsg. scheidet bei 75° Salz ab und enthält bei Siedehitze nur noch 2,25 %. 1 Thl. Salz braucht zur Lsg. bei

0°	19°	100°
6,2	5,6	45 bis 46 Thle. H_2O (Jolin, Bl. [2] **21.** 536).

Nach Bührig (J. pr. [2] **12.** 240) braucht 1 Thl. Salz bei

20°	45°	60°	100°
12,03	12,37	20,17	198,41 Thle. H_2O zur Lsg.

Nach Brauner (Soc. **53.** 357) kann man in 100 Thle. H_2O von 0 bis 3° bis zu 60 Thle. wasserfreies Salz in Lsg. bringen. Diese Lsg. scheidet leicht und unter Erhöhung der T. krystallwasserhaltiges Salz ab. Anscheinend ges. Lsgn. enthielten bei 15 bis 18° je nach Bereitung aus wasserfreiem oder wasserhaltigem Salze 12,2 bis 31,6% $Ce_2(SO_4)_3$. Doch haben Lsgn. gleichen Gehaltes immer dieselbe Dichte.

Theile $Ce_2(SO_4)_3$ in 100 Thln. H_2O	SG. bei 15°	Theile $Ce_2(SO_4)_3$ in 100 Thln. H_2O	SG. bei 15°
2	1,01888	10	1,09441
4	1,03796	12	1,11296
6	1,05691	14	1,13137
8	1,07572		

entsprechend der Formel $D = 0,999665 + 0,0096401\,t + 0,0000166\,t^2$.

Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lsg. entsteht ein Salz mit 12 Mol. Krystallwasser, aus saurer Lsg. ein solches mit $8H_2O$ (Jolin, Bl. [2] **21.** 536); bei 40 bis 50° mit $9H_2O$ (Marignac, A. ch. [3] **27.** 212); bei mässiger Wärme mit $6H_2O$ (Jolin l. c.), beim Aufkochen mit $5H_2O$ (Otto, P. A. **40.** 404). — Brauner (M. **6.** 785) erhielt aus völlig neutraler Lsg. durch Verdunsten oder Fällen mit Alk. nur ein Salz mit $8H_2O$ und durch Kochen der Lsg. nur eines mit $6H_2O$.

100 Thle. konz. H_2SO_4 lösen 4,5 Thle. $Ce_2(SO_4)_3$ (Wyrouboff, Bl. [3] **2.** 745). Cerosulfat ist unlösl. in Alk. Beim Erhitzen wird es leicht basisch und dann nicht mehr völlig lösl. in H_2O. Glüht man stark, so bleibt reines CeO_2 zurück (Bührig, J. pr. [2] **12.** 231).

$Ce_2(SO_4)_3 + 5H_2O$. Farblose, monokline Prismen, an der Luft durch Aufnahme von H_2O trübe werdend (Czudnowitz, J. pr. 80. 21). Luftbeständig, löst sich in H_2O schwieriger als das Salz mit $8H_2O$, verliert 4 Mol. H_2O bei 190 bis 200° (Jolin l. c.), beständig bei 100° (Brauner, Ch. N. 53. 357). SG. 3,220, spez. Wärme 0,1999 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Lösungswärme von $Ce_2(SO_4)_3 + 4,4H_2O$ = + 16126 cal. (Thomson, Therm. Unters. III. 190).

$Ce_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Rhombische Prismen, zu Büscheln gruppirt. (Hermann, Jolin l. c.).

$Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Rhombisch, von octaëdr. Habitus. Gemessen (Marignac, Recherch. 37). Wird an der Luft undurchsichtig. H_2O von 20° löst 0,1492 Thle. (Jolin l. c.). Verliert 4 Mol. H_2O bei 100° (Brauner, Ch. N. 53. 357). SG. 3,220, spez. Wärme 0,1999 (Nilson und Pettersson l. c.).

$Ce_2(SO_4)_3 + 9H_2O$. Sechsseitige Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Lanthansalz (Marignac, Czudnowitz, Jolin l. c.).

$Ce_2(SO_4)_3 + 12H_2O$. Asbestartige Nadeln, verliert $4H_2O$ über H_2SO_4 (Jolin l. c.).

Saures Salz $Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4$. Durch Auflösen von $Ce_2(SO_4)_3$ in konz. H_2SO_4 und Abdampfen. Durchsichtige, glänzende Nadeln, hygroskopisch (Wyrouboff Bl. [3] 2. 745).

Doppelsalze des Cerosulfats. Eine Lsg. von $Ce_2(SO_4)_3$ gibt mit einer gesättigten Lsg. von K_2SO_4 je nach den relativen Mengen verschieden zusammengesetzte Fällungen. Sie sind in H_2O wlösl., in ges. Lsg. von K_2SO_4 fast absolut unlösl. (Hermann, J. pr. 30. 184; Czudnowitz, J. pr. 80. 22; Jolin, Bl. [2] 21. 533).

$Ce_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ (Hermann, Czudnowitz, Jolin) löst sich in 56 Thln. H_2O von 79 bis 20°, viel leichter in mit HCl angesäuertem H_2O (Jolin).

$Ce_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O$? (Hermann).

$2Ce_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$? (Hermann).

$Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$. Allmählich sich abscheidender, körniger Niederschlag (Czudnowitz, Jolin).

$Ce_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$ aus Cerosulfat durch Na_2SO_4 in beliebigem Verhältniss. Weisser kryst. Niederschlag, wlösl. in H_2O (Czudnowitz, J. pr. 80. 26). — 100 ccm einer damit ges. konz. Lsg. von Na_2SO_4 enthalten 6,2 mg CeO_2 (Jolin, Bl. [2] 21. 537).

$2Ce_2SO_4 + 3Na_2SO_4$ (?) (Beringer, A. 42. 134).

$Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. Farblose, glänzende Krystalle (Jolin l. c.). Monoklin und isomorph mit dem analogen Didymsalz (Wyrouboff, B. M. fr. 14. 83). Luftbeständig, verliert $6H_2O$ bei 100°, wasserfrei bei 150° (Jolin). Enthält nach Czudnowitz (J. pr. 80. 27) 7 Mol. H_2O und ist in kaltem H_2O leichter lösl. als in warmem.

$Ce_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4 + 4H_2O$. Monoklin. Sehr wlösl. in kaltem H_2O, in warmem etwas mehr (Wyrouboff l. c.). Zschiesche (J. pr. 107. 98) erhielt dieses Salz mit $2H_2O$ und

$Ce_2(SO_4)_3 + 3Tl_2SO_4$, als feinkörnige Niederschläge durch Vermischen kalter konz. oder erwärmter verd. Lsgn. der Komponenten.

$Ce_2(SO_4)_3 + CdSO_4 + 6H_2O$. Setzt man zu äquivalenten Mengen der Komponenten das gleiche Gewicht H_2SO_4, so fällt erst Cersulfat, dann kryst. das Doppelsalz (Wyrouboff l. c.).

Cerocerisulfat $Ce_2(SO_4)_3 + 2Ce(SO_4)_2 + 24H_2O$ (Mendelejeff, A. **168**. 45); mit $25H_2O$ (Rammelsberg, B. **9**. 1581). Entsteht bei Behandlung von CeO_2 mit H_2SO_4, Lösen in H_2O und Verdunsten; wird durch Umkrystallisiren aus wenig H_2O gereinigt (mit mehr H_2O entsteht leicht basisches Salz, beim Uebergiessen mit kochendem H_2O eine gelbe harzige Masse (Mosander, J. pr. **30**. 283). Rothorangefarbene, hexagonale Prismen, gemessen (Rammelsberg, P. A. **108**. 45). Dichroïtisch (Schabus, P. A. **108**. 46). Ueber abweichende Analysen und Formeln von Hermann, Zschiesche, Czudnowitz etc. vergl. Mendelejeff und Rammelsberg.

$Ce_2(SO_4)_3 + 3Ce(SO_4)_2 + 31H_2O$ (Jolin).

Cerisulfat $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ (Mendelejeff, A. **168**. 45). Aus den Mutterlaugen des Cerocerisulfates. Durch Lösen von basischem Cerisulfat in H_2SO_4. Schwefelgelbe Krystalle, die wässerige Lsg. ist gelb und wird leicht basisch (Rammelsberg, P. A. **108**. 40). Aeltere Formeln siehe bei Rammelsberg und Mendelejeff.

Basische Cerisulfate werden als gelbe Niederschläge aus neutralem Cerisulfat, Cerocerisulfat oder aus der Lsg. von CeO_2 in H_2SO_4 durch viel H_2O gefällt. Vergl. bei Darstellung der Cerverbindungen. — Schon Mosander machte auf die Unlöslichkeit derselben aufmerksam (1:25,000 H_2O). Nach Erk entzieht siedendes H_2O allmählich alle H_2SO_4. — Als Zusammensetzung wurde angegeben:

$CeO_2.SO_3.H_2O$, Hermann (J. pr. **30**. 190).

$8CeO_2.7SO_3.12H_2O$, Marignac (Arch. de phys. **8**. 278).

$8CeO_2.7SO_3.15H_2O$ und

$6CeO_2.5SO_3.5H_2O$, Hermann (J. pr. **92**. 122).

$4CeO_2.3SO_3.7H_2O$ oder annähernd

$3Ce(SO_4)_2 + 5Ce(OH)_4$, Rammmelsberg (B. **9**. 15, 81 und **6**. 85). Auch Erk fand ähnliche procentische Zusammensetzung.

Doppelsalze des Cerisulfates. $Ce(SO_4)_2$ gibt mit wenig Kali oder mit K_2SO_4 einen pomeranzengelben Niederschlag (Hisinger und Berzelius, Scherer, P. A. **56**. 499).

$Ce(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$, aus verd. Lsgn. in kleinen, glänzenden, gelben, monoklinen Krystallen. Gemessen (Marignac, Ann. Min. [5] **15**. 275), wlösl. in H_2O, unlösl. in ges. Lsg. von K_2SO_4. Mit viel H_2O bildet sich ein basisches Salz.

Durch Verdunsten der gemischten Lsgn. von Ceri- und Ammoniumsulfat erhält man:

$2Ce(SO_4)_2 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$, in kleinen, gelben Krystallen, und

$Ce(SO_4)_2 + 3(NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$, grosse, durchsichtige, trichromatische, monokline Krystalle, gemessen, lösl. in H_2O, verliert $3H_2O$ über H_2SO_4 (Rammelsberg, B. **9**. 1581).

Cer und Stickstoff.

Ceronitrat $Ce(NO_3)_3 + 6H_2O$; 100 Thle. enthalten 38,00 Ce_2O_3, 37,21 N_2O_5, 24,79 H_2O. Durch Auflösen von Cerihydroxyd in mit Alk. vermischter HNO_3 (Lange, J. pr. **82**. 136). Aus Cerosulfat und $Ba(NO_3)_2$ (Jolin, Bl. [2] **21**. 535). Krystalle, zerfliesslich (Marignac,

A. ch. [4] 30. 62), nicht zerfliesslich (Jolin). Verliert 5 Mol. H_2O bei 100° (Jolin), nach Lange erst bei höherer T. und zersetzt sich bei 200°.

Doppelsalze des Ceronitrates entstehen durch Kryst. der gemischten Lsgn., sind im Allgemeinen llösl. in H_2O und krystallisiren am besten aus neutraler Lsg., bilden leicht übersättigte Lsgn. (Lange, J. pr. 84. 129). Wurden theilweise zuerst von Holzmann (J. pr. 75. 321) dargestellt, aber als Cerisalze beschrieben. Später gab Holzmann (J. pr. 84. 76) ihre Natur als Cerosalze zu. Vergl. auch Zschiesche (J. pr. 107. 65).

$Ce(NO_3)_3 + 2KNO_3 + 2H_2O$, kleine farblose Krystalle, llösl. in H_2O (Lange l. c.).

$2Ce(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 12H_2O$, vielleicht aber

$Ce(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$, welches mit dem entsprechenden La- und Didymsalz isomorph ist. Monoklin (Descloizeaux, Ann. Min. [5] 14. 403; Marignac, A. ch. [4] 30. 64). Llösl. in H_2O und Alk. (Holzmann, J. pr. 84. 78).

$2Ce(NO_3)_3 + 3Mg(NO_3)_2 + 24H_2O$, grosse, hexagonale Krystalle, gemessen (Rammelsberg, P. A. 108. 435). Llösl. in H_2O und Alk. (Holzmann, Lange).

$2Ce(NO_3)_3 + 3Zn(NO_3)_2 + 24H_2O$, grosse, farblose Krystalle (Lange, vergl. auch Holzmann).

$2Ce(NO_3)_3 + 3Mn(NO_3)_2 + 24H_2O$, grosse, rosenrothe Krystalle (Lange, Zschiesche l. c.).

$2Ce(NO_3)_3 + 3Co(NO_3)_2 + 24H_2O$, zerfliessliche, rubinrothe Krystalle (Lange, Zschiesche l. c.).

$2Ce(NO_3)_3 + 3Ni(NO_3)_2 + 24H_2O$, grosse, smaragdgrüne, luftbeständige Krystalle (Lange l. c.).

Cerinitrat wurde von Berzelius durch Auflösen von Hydroxyd in HNO_3 als rothgelbe, honigartige Krystallmasse erhalten.

Basische Nitrate. Durch Kochen von neutr. mit viel ganz verd. HNO_3 als gelber Niederschlag, der in reinem H_2O lösl. ist. (Bunsen, A. 105. 44), Erk (Z. 7. 114). Enthält 8Ce auf $3NO_3$(?) Bildung von basischem Salz aus neutralem Salz und Hydroxyd oder $BaCO_3$ (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205; J. 1858. 114). Vergl. auch bei der Abscheidung von Cer nach Auer v. Welsbach S. 14.

$Ce(NO_3)_4 + 2KNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$(?) (Holzmann, J. pr. 75. 324).

$Ce(NO_3)_4 + 2NH_4NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, orangerothe, mikrokrystallinische, rechtseitige Prismen mit Warzen vereinigt. Zerfliesslich (Holzmann, J. pr. 84. 79). Von Auer v. Welsbach wurde ein Doppelsalz in purpurrothen Krystallen erhalten (vergl. S. 14).

Cer und Phosphor.

Cerohypophosphit. $Ce(PH_2O_2)_3 + H_2O$, kleine dünne Prismen. Beim Erhitzen des entwässerten Salzes entsteht selbstentzündliches Gas und etwas P (Rammelsberg, A. B. 1872. 437; B. 5. 492).

Cerophosphat $CePO_4$; 100 Thle. enthalten 69,97 Ce_2O_3, 30,03 P_2O_5. Entsteht beim Glühen von gefälltem Phosphat, unlösl. selbst in starken Säuren (Hartley, Soc. 41. 202). Durch Glühen von gefälltem Phos-

phat mit $CaCl_2$ und Auslaugen in kleinen, monazitähnlichen Krystallen (Radominsky, Bl. [2] 23. 177; C. r. 80. 304), ebenso mit K_2SO_4 (Grandeau, A. ch. [6] 8. 493). Durch Sättigen von Kaliummetaphosphat mit CeO_2 bei Rothglut in klinorhombischen Prismen (Ouvrard, C. r. 107. 37). SG. 5,92 bei 14° (Grandeau).

$CePO_4 + 2H_2O$. Aus Cerosalz durch Alkaliphosphat gefällt. Man säuert am besten mit HCl an und erh. mit Na_2HPO_4, aber nicht bis zum Kochen (Hartley l. c.). Auch durch Fällung mit H_3PO_4 (Jolin, Bl. [2] 21. 540). Weisser, schleimiger oder pulveriger Niederschlag, unlösl. in H_2O und HNO_3, daher zur Abscheidung von H_3PO_4 empfohlen (Boussingault, A. ch. [5] 5. 178).

$2CePO_4 + K_3PO_4$. Aus Kaliumpyro- oder Orthophosphat und einer entsprechenden Menge CeO_2 bei heller Rothglut erhalten. Gerade Prismen mit rhombischer Basis. Gibt mit KCl geschmolzen $CePO_4$ (Ouvrard l. c.).

$CePO_4 + Na_3PO_4$. Analog obigem Kaliumsalz dargestellt (Ouvrard l. c.).

Ceropyrophosphat $Ce(HP_2O_7)_3 + 3H_2O$. Durch Auflösen von Cerokarbonat in wässeriger $H_4P_2O_7$. Kugelförmige Aggregate (Jolin, Bl. [2] 21. 540).

$CeNaP_2O_7$. Aus CeO_2 und geschmolzenem Natriumpyrophosphat. Klinorhombische Prismen, lösl. in Säuren (Walroth, Bl. [2] 39. 316), gibt mit mehr CeO_2 geschmolzen $CePO_4$ (Ouvrard l. c.).

Cerometaphosphat $Ce(PO_4)_3$. Durch Oxydation des Hypophosphits mit HNO_3 und Glühen erhalten (Rammelsberg, B. 5. 492).

Anhydrosaures Cerometaphosphat $Ce_2O_3 . 5P_2O_5$. Durch Auflösen von Sulfat in schmelzender HPO_3. Mikroskop. Kryst., SG. 3,272 (Johnson, B. 22. 377).

Ceriorthophosphat $(CeO_2)_4(P_2O_5)_6 + 26H_2O$, durch Fällung von Cerinitrat mit ungenügender Menge Na_2HPO_4 und Trocknen des schleimigen Niederschlages erhalten (Hartley, Soc. 41. 202).

Cer und Kohlenstoff.

Cercarbid CeC_3 (?). Durch Glühen von ameisensaurem oder oxalsaurem Cer bei Luftabschluss und Extraktion des zurückbleibenden, in der Wärme pyrophorischen Pulvers mit HCl. Schwarzes Pulver, unlösl. selbst in heissen konz. Säuren (Delafontaine, A. 135. 196). Gobel (Schw. 67. 78); Popp (A. 131. 362) halten die Substanz für Ce; vergl. auch Bührig (J. pr. [2] 12. 209).

Cerokarbonat $Ce_2(CO_3)_3 + 5H_2O$. Durch Fällung von Cerosulfat mit Ammoniumkarbonat als voluminöser, beim Stehen schuppig kryst. Niederschlag (Czudnowitz, J. pr. 82. 277). In H_2O unlösl., in Ammoniumkarbonat etwas lösl. (Jolin, Bl. [2] 21. 533).

$Ce_2(CO_3)_3 + K_2CO_3 + 3H_2O$. Durch Fällung von Sulfat mit überschüssigem $KHCO_3$ und mehrtägiges Stehen des anfangs voluminösen Niederschlages (Jolin l. c.).

$Ce_2(CO)_3 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$, amorphes schweres Pulver (Jolin l. c.).

Cerikarbonat $Ce(CO_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (Jolin l. c.).

Cercyanür. Gallertiger Niederschlag, sehr zersetzlich (Behringer, A. **42**. 139).

Ceroferrocyanür $Ce_4(FeCN_6)_3 + 30 H_2O$ aus Cerosalz und Ferrocyanwasserstoff. Weisser Niederschlag (Wyrouboff, A. ch. [5] 8. 444).

$CeKFe(CN)_6 + 3H_2O$. Durch Fällung von Cerosalz mit $K_4Fe(CN)_6$ und Trocknen bei 100° (Jolin, Bl. [2] **21**. 535). Nach Wyrouboff (l. c.) enthält es $8 H_2O$. Der aus Ceronitrat und $K_4Fe(CN)_6$ gefällte Niederschlag verglimmt nach Lange (J. pr. **82**. 135) beim Trocknen.

Ceroferricyanür $CeFe(CN)_6 + 8 H_2O$. Durch Vermischen von Ceronitrat, $K_3Fe(CN)_6$ und Alk. Schmutziggelbes Pulver, lösl. in H_2O, scheint sich beim Trocknen zu zersetzen (Jolin l. c.).

Ceroplatincyanür $Ce(CN)_3 . Pt(CN)_2 + 9 H_2O$ aus Bariumplatincyanür und Cerosulfat und Ausziehen mit Alk. Schöne, luftbeständige, trichroitische Krystalle (Lange, J. pr. **82**. 144, Czudnowitz, J. pr. **80**. 29).

Cerorhodanid $Ce(CSN)_3 + 7 H_2O$. Farblose Prismen, lösl. in Alk., zerfliesslich (Jolin, Bl. [2] **21**. 534).

$Ce(CSN)_3 + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$. Gut ausgebildete Tafeln, llösl. in heissem H_2O (Jolin l. c.).

Andere Verbindungen.

Cersilicium Ce_2Si_3. Bei der Elektrolyse von Cerfluorkalium im Porzellantiegel durch 8 Bunsenelemente am —Pole neben K erhalten (Ullik, Ch. C. **1865**. 1045).

Cersilikat $Ce_2(SiO_3)_3$. Durch Schmelzen von Ceroxychlorid mit SiO_2 und $CaCl_2$. Prismen, stark polarisirend, SG. 4,9, von Säuren angreifbar (Didier, C. r. **101**. 887).

$Ce_4(SiO_4)_3 + 4CeCl_3$. Durch Schmelzen von SiO_2 mit überschüssigem $CeCl_3$ in sauerstofffreier Atm. neben Oxychlorid und $SiCl_4$. Farblose, polarisirende Nadeln, unlösl. in H_2O, wird damit langsam zersetzt. Nimmt O aus der Luft auf (Didier l. c.).

Ceroluteokobaltsulfat $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2O$. Gelber kryst. Niederschlag (Wing, Sill. Am. J. [2] **49**. 363); Cerisalze geben einen ähnlichen Körper, dem Wing mit Ce = 91 die Formel $12NH_3Co_2 3SO_4 . Ce_2(SO_4)_3 . H_2O$ beilegt.

Ceroroseokobaltsulfat $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3 + 5 H_2O$, kryst., orangefarbener Niederschlag. Cerisalze geben nach Wing $10NH_3Co_2 3SO_4 . Ce_2(SO_4)_3 . 5 H_2O$.

Ceromolybdat $Ce_2(MO_4)_3$. Durch Glühen des gefällten, gallertigen Niederschlags mit NaCl (Cossa, C. r. **102**. 1315) oder durch Schmelzen von Natriummolybdat mit $CaCl_2$ und CeO_2 (Didier, C. r. **102**. 823). Gelbe, glasigglänzende, quadratische Krystalle, isomorph mit Scheelit. SG. 4,56, (Cossa l. c.).

Cerwolframat $Ce(WO_4)_3$. Durch Schmelzen des gefällten Niederschlages mit KCl oder KaCl bei Luftabschluss in Kryst. (Cossa und Zechini, G. **10**. 225; C. r. **102**. 1315). Durch Schmelzen von Natriumparawolframat mit CeO_2 und Auslaugen (Didier, C. r. **102**. 823). Quadratische Oktaëder (Sella, G. **16**. 234). Glasglänzende, doppeltbrechende Krystalle. SG. 6,514 bei 12°, spez. Wärme 0,0821 (Cossa und Zechini l. c.).

$Ce_2O_3 . 12 WO_3 . 30 H_2O$. Durch Sättigen einer heissen Lsg. von Metawolframsäure mit Cerkarbonat. Luftbeständige, monokline Prismen (Scheibler, J. pr. **83**. 273).

$Ce_2(WO_4)_3 + 2 CeCl_3$. Aus gleichen Theilen Natriumwolframat und $CeCl_3$ durch Schmelzen. Honiggelbe, polarisirende, langgestreifte Krystalle (Didier l. c.).

$(CeOCl)_3WO_3$, bei Ueberschuss an Cerchlorür oder durch Glühen eines Gemisches von Wolfram und CeO_2 im HCl-Strom (Didier l. c.).

$Na_8Ce_2(W_6O_4)_7$, quadratische Oktaëder (Högbom, Bl. [2] **42**. 2).

Ceroplatinonitrit $Ce_2(4 NO_2Pt)_3 + 18 H_2O$, rothe Krystalle, llösl. in H_2O (Nilson, J. pr. **16**. 241).

Ceroplatojodonitrit $Ce_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18 H_2O$ (Nilson, J. pr. [2] **21**. 172).

Anwendung von Cerverbindungen. Als Reagens auf Strychnin (Sonnenschein, B. **1880**. 623), auch als Ersatz des $KMnO_4$ bei Titration von Fe empfohlen (Sonnenschein, Ch. C. **180**. 291), zur Beförderung der Entstehung von Anilinschwarz (Kirk, Dingler **212**. 349), als Arzneimittel von Simpson gegen die Neigung zum Erbrechen bei Frauen empfohlen, auch von Fränkel, in äussersten Dosen von 0,2 bis 0,3 g (vergl. Philipp, Hoffmann's Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie S. 1015). Ceroxalat ist in die britische Pharmakopöe aufgenommen.

L. Haitinger.

Lanthan.

La; AG. 138,53, W. 3.

Geschichtliches. Ueber Entdeckung, Vorkommen, ältere Literatur etc. siehe unter Cer. Hervorzuheben sind noch: Hermann, J. pr. **30**. 197; **82**. 395; Holzmann, J. pr. **75**. 393; Czudnowitz, J. pr. **80**. 31; Zschiesche, J. pr. **107**. 65; Cleve, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. **2**. 7; auch Bl. [2] **21**. 196; [2] **39**. 151; [2] **43**. 56; Fr. Smith, Dissert. über La. Göttingen **1876**; Frerichs und Smith, A. **191**. 358; auch B. **11**. 1151. (Ueber diese Abhandlung vergl. jedoch Cleve, B. **11**. 910); Brauner, M. **3**. 27,493; Auer v. Welsbach (M. **6**. 491) erhielt Anzeichen für die Spaltbarkeit des La.

Darstellung von Lanthanverbindungen. Als Ausgangspunkt hiezu dienen die Ceriterden S. 13. Beim Behandeln derselben mit ganz unzureichenden Mengen von HNO_3 erhält man nach Mosander eine lanthanreiche Lsg. Nach Frerichs und Smith (A. **191**. 337) erhält man durch Kochen von Ceriterden mit 10 Thln. H_2O und gleichzeitiges Einträpfeln von HNO_3 eine cerfreie Lsg.

Nach den meisten Vorschriften scheidet man aber aus Ceriterden zunächst die Hauptmenge des Cer nach einer der früher (S. 13. 14) angegebenen Methoden ab und entfernt, bevor man zur weiteren Trennung des La vom Pr und Nd (hier Kürze halber immer Di genannt) schreitet, die letzten Spuren des Ce wie folgt: Durch Kochen der Lsgn., aus denen Ce als basisches Salz gefällt wurde, mit Magnesitpulver (Holzmann, J. pr. **75**. 345; Bunsen, P. A. **155**. 377). Durch Abdampfen der nach Debray erhaltenen Lsgn. und Erhitzen des Rückstandes auf etwas über 350°. Durch Digestion der nach Auer v. Welsbach erhaltenen Nitratlaugen (die aber in der Regel schon frei von Ce erhalten werden können) mit aus einem Theile der Laugen selbst bereiteten Oxyden.

Trennung des La und Di. Man verwandelt in Sulfate, entwässert diese und trägt sie feingepulvert partienweise und unter gutem Umschütteln in 6 Thle. Eiswasser ein. Die Lsg. wird auf etwa 40° erwärmt, wodurch didymarmes Lanthansulfat kryst. gefällt wird. Man saugt auf warmem Trichter ab, entwässert und wiederholt das Verfahren 10- bis 12mal (Mosander, J. p. **30**. 284; Bunsen, P. A. **155**. 377). Nach Holzmann (J. pr. **75**. 346) erwärmt man nur auf 35° und bei den Wiederholungen zuletzt nur auf 25°. Die Mutterlauge

säuert man mit H_2SO_4 an, verdunstet an einem mässig warmen Ort und erhält reines Didymsulfat durch mechanische Trennung der langen, schmalen, rhombischen Prismen von den vielflächigen triklinen Krystallen und Umkrystallisiren der letzteren (Mosander l. c.), oder man lässt die Mutterlaugen bei 100° fraktionell kryst. (Hillebrandt und Norton, P. A. **155**. 467). Man erhitzt die Nitrate auf 400 bis 500° bis zur partiellen Zersetzung und zieht mit H_2O aus. Vorwiegend Di bleibt im Rückstand (Damour und Deville, Bl. [2] **2**. 339; C. r. **59**. 270). Man giesst die stark verd. Nitratlsg. in verd. Oxalsäure und erhält so feinvertheilte Oxalate. Diese werden geglüht, zur Hälfte in mässig verd. HNO_3 gelöst und die erkaltete Lsg. wird mit der anderen Hälfte der Oxyde in der Reibschale verrieben. Unter Veränderung der Farbe erfolgt eine Reaktion, die man eventuell durch Erwärmen unterstützt. Der erkalteten Masse entzieht H_2O vorwiegend La und es genügt einmalige Wiederholung, um je die Hälfte der Erden rein zu gewinnen (Auer v. Welsbach, M. **5**. 508). — Man erhitzt die Oxyde in Cl und digerirt die entstandenen Oxychloride einige Zeit mit warmem H_2O. Es geht nur La in Lsg., vorausgesetzt, dass die Oxyde mindestens 0,33 La_2O_3 enthielten (Frerichs, B. **7**. 798). — Fraktionelle Fällung mit NH_3 wurde zur Trennung der Erden und Reindarstellung von La und Di benutzt von Hermann (J. pr. **82**. 385), Erk (Z. **2**. 7, 104), Cleve (Bl. **21**. 196; **39**. 287). Di fällt dabei vor La.

Frerichs und Smith (A. **191**. 338) versetzten die Nitratlsg. mit ungenügender Menge H_2SO_4 und nach längerem Stehen mit Alk. Fast reines Lanthansulfat fällt aus. Man verjagt den Alk., wiederholt Zusatz von H_2SO_4 und Alk. etc., bis auch Didymsulfat sich abzuscheiden beginnt, bringt zur Trockne und glüht vorsichtig. Eiswasser entzieht dem rückbleibenden Didymoxyd als Sulfat anwesendes La. — Trennung mit HgO und $KMnO_4$: Winkler, J. p. **95**. 410. — Man fällt die Nitrate fraktionell mit Oxalsäure (Zschiesche, J. pr. **107**. 70; Bunsen, P. A. **155**. 378; ähnlich verfährt Brauner, M. **3**. 13), oder man kryst. die Oxalate aus mässig starker HNO_3 um (Marignac, A. ch. [3] **27**. 226; Holzmann, Z. **5**. 668). Didymoxalat scheidet sich zuerst ab, immer aber sind viele Wiederholungen nöthig.

Man vermischt die Lsg. der Nitrate mit Ammoniumnitrat und HNO_3 und erhält durch Abdampfen und Kryst. Doppelnitrate der Erden, von denen das des La die geringste Löslichkeit hat. Durch systematisches Fraktioniren aus HNO_3 haltender Lsg. erhält man rasch reines La und, wenn auch schwieriger, die Komponenten des Didyms. Vorhandene Yttererden gehen in die Mutterlauge (Auer v. Welsbach, M. **6**. 477). Die beste Trennungsmethode für La, Pr und Nd. Vergl. auch Bettendorf, A. **256**. 159.

Eigenschaften der Lanthanverbindungen. La bildet nur eine Reihe von Salzen, entsprechend dem Oxyd La_2O_3. Diese sind vielfach isomorph mit den Cerosalzen. Lanthansalze sind farblos, schmecken süss, adstringirend. Durch H_2S werden sie nicht verändert; Alkalien und Schwefelammonium geben gelatinöse Niederschläge von Hydroxyd oder basischen Salzen. NH_3 fällt nicht ganz vollständig, besser beim Kochen. $BaCO_3$ fällt in der Kälte. Oxalsäure fällt auch in saurer Lsg. sehr vollständig (1 Thl. Oxalat braucht 352 Thle. einer 3,56%igen HCl zur Lsg.; Cleve, Bl. [2] **21**. 196); K_2SO_4 und Na_2SO_4 geben kryst.,

in konz. Lsg. des Reagens fast ganz unlösl. Niederschläge. Mit Alkalikarbonaten entstehen keine Doppelsalze.

Das Funkenspectrum des La wurde beschrieben von Thalén (Bl. [2] 22. 350, A. ch. [4] 18. 202, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1873. 12, Nr. 4), Bunsen (P. A. 155. 366), Brauner (M. 3. 1), Bettendorf (A. 256. 159). Ueber Fluorescenz von Salzlsgn. durch ultraviolette Strahlen vergl. Soret (C. r. 88. 1077).

Nach Crookes (Ch. N. 56. 62, 81) phosphoreszirt nur vorher stark geglühte Lanthanerde in Kathodenstrahlung und zwar braun. Bettendorf (A. 263. 174) erhielt so eine besonders starke grüne Luminescenz mit sehr deutlichen hellen Banden (siehe Tabelle l. c.).

Als AG. adoptirte Meyer-Seubert 138,53 nach Bestimmungen von Brauner, der später (M. 3. 493) 138,28 fand, diese Zahl aber noch nicht für endgültig hält. Cleve (Bl. [2] 39. 151) fand 138,018; Bettendorf (A. 256. 159) 138,28. Neuerlich trat Winkler (B. 24. 890) für eine Erhöhung der AG. um $^4/_3$ ein (wegen der wie beim Ce erfolgenden Darstellbarkeit einer H-Verbindung) unter gleichzeitiger Zugrundelegung der älteren (niedrigeren) Bestimmungen des AG. von Rammelsberg, Zschiesche und Erk, wodurch etwa die Zahl 180 (für $\overset{IV}{L}$) erhalten wird. Dagegen bemerkt Brauner (B. 34. 1328), dass diesen älteren Bestimmungen wohl Y enthaltendes La zu Grunde lag, auch sich die H-Verbindung Winkler's anders deuten lasse.

Lanthanmetall La.

Aus $LaCl_3$ und K (Mosander) oder durch Elektrolyse analog dem Ce (vergl. S. 15), Hillebrandt und Norton (P. A. 156. 473). Beim Erhitzen von La_2O_3 mit 3 Mg als inniges Gemenge mit MgO (Winkler, B. 23. 787, vergl. bei La_2H_3).

Sehr ähnlich dem Ce. Härte zwischen Fluss- und Kalkspath. Hämmerbar, lässt sich nicht zu Draht pressen. S. etwas höher als der des Ce. Lässt sich unter KCl umschmelzen und greift dabei Pt und Porzellan erst bei höherer T. an. SG. 6,163, nach dem Umschmelzen 6,049 (Hillebrandt und Norton), spez. Wärme 0,04485 (Hillebrandt, P. A. 158. 71). Thermoelektrisch (T. 0° bis 200°) zwischen Fe und Ce. Mit H_2O als Erregungsflüss. zwischen Fe, Ce und Di, Mg. La läuft an der Luft schneller an, hat aber einen höheren Entzündungspunkt als Ce. Wird von HNO_3 schwerer als Ce angegriffen. Verhält sich gegen Cl, S, P etc. wie Ce (Hillebrandt und Norton l. c.). Zersetzt kaltes H_2O langsam, heisses stürmisch (Winkler l. c.).

Lanthan und Wasserstoff.

Lanthanwasserstoff La_2H_3 [?]. Beim Erhitzen von 212 Thln. La_2O_3 mit 48 Thln. Mg in H erfolgt unter Aufglühen rapide Absorption von H und Bildung eines dunkelgrauen Pulvers mit 30,99% MgO, 68,29% La und 0,73% H. Dasselbe wird durch die verdünntesten Säuren unter Entwickelung von H, manchmal unter Entzündung des H gelöst (Winkler, B. 24. 890). Nach Abzug des MgO ergibt sich die Zusammensetzung zu

98,94% La und 1,06% H, woraus Winkler die Formel LaH_2 (mit La = 180; ber. 1,10% H) und Brauner (B. **24.** 1331) unter Zugrundelegung des gew. AG. des La die Formel La_2H_3 (ber. 1,07% H) ableitet.

Lanthan und Sauerstoff.

Lanthanoxyd La_2O_3; 100 Thle. enthalten 85,26 La, 14,74 O. Entsteht beim Glühen von Lanthannitrat, -karbonat, -sulfat oder -oxalat, beim Verbrennen von La; kryst. durch Glühen von Lanthankarbonat mit Borax neben Lanthanborat (Nordenskjöld, P. A. **114.** 617). Weisses Pulver, SG. nach heftigem Weissglühen 6,53 bei 17°, Cleve (Bl. [2] **21.** 196), SG. 6,480, spez. Wärme 0,0749, diamagnetisch (Nilson und Pettersson, B. **13.** 1459). Vereinigt sich mit H_2O unter Wärmeentwickelung, löst sich auch nach starkem Glühen in Säuren, auch in Lsg. von Ammoniumnitrat selbst in der Kälte (Deville und Damour, C. r. 59. 272). Gibt in Cl geglüht LaOCl (Frerichs und Smith, B. **1874**, 798), wird durch K nicht reduzirt (Mosander), absorbirt bei dunkler Rothglut etwas O, den es bei Weissglut wieder verliert (Cleve, Bl. [2] 39. 151).

Kryst. La_2O_3 besteht aus rhombischen Prismen (gemessen), SG. 5,296 bei 16° und reagirt nicht mit warmem H_2O, lösl. in HCl (Nordenskjöld l. c.).

Lanthanhydroxyd $La(OH)_3$ bei 100° getrocknet (Cleve, Bl. [2] **21.** 196). Durch Fällung von Lanthansalzen mit KOH. Aus La oder La_2O_3 und H_2O. Weisses Pulver, bläut rothes Lackmuspapier, zieht CO_2 aus der Luft an und zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen (Mosander). Neutralisationswärme für HCl = 3 × 24990 cal., für H_2SO_4 = 3 × 27440 cal. (Thomson, Therm. Unt. I, 375).

Lanthanhyperoxyd $La_4O_9 + xH_2O$ oder Lanthanoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd $La_2O_3 + 3H_2O_2$ (?), wird aus Lanthannitrat durch H_2O_2 und NH_3 gallertig gefällt, sehr zersetzlich (Cleve, Bl. [2] **43.** 53). Mosander erhielt ein Peroxyd aus Lanthansalz und BaO_2. Ueber das von Hermann (J. pr. **82.** 397) durch Glühen von Oxalat oder Nitrat erhaltene Superoxyd (?) vergl. Zschiesche (J. pr. **107.** 72), auch Friedrich (B. 7. 798).

Lanthan und die Halogene.

Lanthanchlorid $LaCl_3$; 100 Thle. enthalten 56,62 La, 43,38 Cl. Entsteht beim Abdampfen der mit NH_4Cl gemischten Lsg. von Oxyd in HCl und Glühen (Hermann, J. pr. **82.** 399; Hillebrandt und Norton, P. A. **156.** 467). Auch beim Abdampfen ohne NH_4Cl im HCl-Strom (Mosander). Kryst. Masse, zerfliesslich.

$2LaCl_3 + 15H_2O$. Grosse, farblose, trikline Krystalle (gemessen Marignac, Recherch. 14), lösl. in H_2O und Alk., gibt beim Erhitzen an feuchter Luft Oxychlorid (Hermann l. c.). Die wässerige Lsg. verliert im Wasserbade keine HCl, erst bei höherer T. (Zschiesche, J. pr. **107.** 65).

LaOCl. Durch Erhitzen von La_2O_3 in Cl auf 200°. Grauweisse Masse. Wird durch kochendes H_2O nicht verändert (Frerichs, B. **1874.** 798).

$2 LaCl_3 + 3 La_2O_3$. Beim Erhitzen von wasserhaltigem Chlorid an der Luft. Unlösl. in H_2O (Hermann l. c.).

$4 LaCl_3 + 5 SnCl_4 + 45 H_2O$, kryst. aus gemischten Lsgn. über K_2CO_3. Grosse, zerfliessliche Krystalle (Cleve, Bl. [2] **31**. 195).

$2 LaCl_3 + 9 HgCl_2 + 24 H_2O$. Farblose, einfach brechende Würfel. Zerfliesslich, llösl. in H_2O (Marignac, Ann. min. [5] **15**. 272).

$LaCl_3 + 3 Hg(CN)_2 + 8 H_2O$. Wie das Ce-Salz. Seideglänzende Nadeln (Ahlén l. c.).

$LaCl_3 + AuCl_3 + 10 H_2O$ (Cleve, Bl. [2] **21**. 196).

$2 LaCl_3 + 3 AuCl_3 + 21 H_2O$ (Frerichs und Smith, A. **191**. 356).

$2 LaCl_3 + 3 PtCl_2 + 18 H_2O$, aus H_2PtCl_4 und $LaCl_3$. Schiefe, vierseitige Prismen, llösl. in H_2O (Nilson, B. **1876**. 1147).

$LaCl_3 + PtCl_4 + 13 H_2O$, verliert $9 H_2O$ über H_2SO_4 (Cleve l. c.). Marignac's Analyse (Arch. science phys. **50**. 212) weist nach Cleve auf $2 LaCl_3 + 2\,{}^1/_4 PtCl_4 + 27 H_2O$. Frerichs und Smith fanden $2 LaCl_3 + 3 PtCl_4 + 24 H_2O$.

Lanthanhypochlorit (?) $La(OCl)_3$ (Frerichs und Smith, vergl. Cleve, B. **11**. 910).

Lanthanperchlorat $La(ClO_4)_3$. Zerfliessliche Nadeln, lösl. in Alk. (Cleve, Bl. [2] **21**. 196).

Lanthanbromid $LaBr_3 + 7 H_2O$. Aus La_2O_3 und HBr. Farblose, wohlausgebildete Krystalle, llösl. in H_2O (Cleve, Bl. [2] **22**. 196).

LaOBr, aus La_2O_3 und Br beim Erhitzen (Frerichs und Smith, A. **191**. 357).

$2 LaBr_3 + 3 ZnBr_2 + 39 H_2O$ (36 (?) H_2O), äusserst hygroskopische Nadeln.

$2 LaBr_3 + 3 NiBr_2 + 18 H_2O$, hygroskopische Nadeln (Frerichs und Smith l. c.).

$LaBr_3 + AuBr_3 + 9 H_2O$ ($10 H_2O$?). Glänzende dunkelbraune Krystalle, verändert sich nicht über H_2SO_4 (Cleve, Bl. l. c.).

Lanthanbromat $La(BrO_3)_3 + 9 H_2O$, aus Bariumbromat und Lanthansulfat. Farblose, hexagonale Prismen, löst sich in 3,5 Thln. H_2O von 15^0 (Marignac, Ann. min. [5] **15**. 274). Gibt beim Glühen O, Br und ein Gemenge von Bromid und Oxyd (Rammelsberg, P. A. **55**. 65).

Lanthanzinkjodid $2 LaJ_3 + 3 ZnJ_2 + 27 H_2O$, kleine weisse, sehr hygroskopische Nadeln (Frerichs und Smith, A. **191**. 358).

Lanthanjodat $2 La(JO_3)_3 + 3 H_2O$, aus Lanthansulfat und HJO_3. Weisser Niederschlag oder beim Abdampfen reiner Lsg. in glänzenden Krystallen. Wlösl. in kaltem, etwas mehr in heissem H_2O. Llösl. in warmer HCl (Holzmann, J. pr. **75**. 349).

Lanthanperjodat $La(JO_4)_3 + 2 H_2O$, aus HJO_4 und Lanthanacetat (nicht aus Nitrat). Undeutlich kryst. Niederschlag (Cleve, Bl. [2] **21**. 196).

Lanthanfluorid $LaFl_3 + H_2O$, gelatinöser Niederschlag (Cleve l. c.).

$2 LaFl_3 + 3 HFl$, aus Lanthansulfat durch HFl oder H_2SiFl_6. Voluminöser Niederschlag (Frerichs und Smith, A. **191**. 358).

Lanthan und Schwefel.

Lanthansulfid La_2S_3. Man leitet über glühendes La_2O_3 mit CS_2 beladenes CO_2 (Frerichs und Smith, A. **191**. 359) oder auch H_2S

(Didier, C. r. **100.** 1462). Gelbes Pulver, bildet mit kaltem H_2O Hydroxyd und H_2S (Didier).

Lanthansulfit $La_2(SO_3)_3 + 4(?)H_2O$. Durch Lösen von La_2O_3 in wässeriger SO_2 und Aufkochen. Voluminöses Pulver (Cleve, Bl. [2] **21.** 196).

Lanthanhyposulfat $La_2(S_2O_6)_3 + 16$ und $24H_2O$. Grosse, hexagonale Tafeln (Cleve, l. c.).

Lanthansulfat $La_2(SO_4)_3$. 100 Thle. enthalten 57,56 La_2O_3 und 42,44 SO_3. Entsteht bei vorsichtigem Erhitzen des wasserhaltigen Salzes. Weisses Pulver, SG. 3,600, spez. Wärme 0,1182 (Nilson und Petersson, B. **1880.** 1459). Löst sich in 6 Thln. H_2O von 2 bis 3°, doch muss jede spontane Erwärmung vermieden werden, da sich sonst ein Kuchen von wasserhaltigem Salz bildet, das nur in 43 Thln. H_2O lösl. ist. Bei 23,5° lösen 100 Thle. H_2O 42,5 Thle. Salz und bei 100° nur 115 Thle. (Mosander, J. pr. **30.** 280). Die wässerige Lsg. gibt beim Verdunsten ein Salz mit 9 H_2O. Fügt man zu ges. Lsg. ebensoviel H_2SO_4, als Salz gelöst ist, und verdampft, so erhält man Krystalle mit 6 H_2O (Frerichs und Smith, A. **191.** 460). Gibt beim Glühen La_2O_3.

$\mathbf{La_2(SO_4)_3 + 6H_2O}$. Verliert sein H_2O bei 150° (Smith, Diss.).

$\mathbf{La_2(SO_4)_3 + 9H_2O}$. Sternförmig gruppirte hexagonale Nadeln. Optisch einaxig. Gemessen (Marignac, Recherch. 34; Topsoë, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. [2] 5. 21; Descloizeaux, A. Min. [5] **14.** 347), völlig isomorph mit dem entsprechenden Ce-Salz (Marignac, Ann. ch. [4] **30.** 59); SG. 2,827 (Topsoë), SG. 2,853, spez. Wärme 0,2083 (Nilson und Pettersson, B. **1880.** 1459). Lösungswärme +1500 cal. (Thomsen, B. **7.** 32). Verliert sein H_2O bei2 40° (Smith).

Basisches Lanthansulfat wird aus neutralem Sulfat durch überschüssiges NH_3 weiss gefällt. Nach Frerichs und Smith $La_2(SO_4)_3 + La_2(OH)_6$, nach Cleve (B. **11.** 912) $(La_2O_3)_3SO_3 + xH_2O$.

$\mathbf{La_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4}$. Kryst. Fällung, wlösl. in H_2O, unlösl. in Lsg. von K_2SO_4 (Choubine, J. pr. **26.** 443; Cleve, Bl. [2] **21.** 196). Bei Ueberschuss von K_2SO_4 ist der Niederschlag annähernd $La_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$.

$\mathbf{La_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O}$. Weisses, nicht kryst. Pulver, wlösl. in H_2O (Cleve).

$\mathbf{La_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O}$. Monokline Kryst., gemessen (Marignac, Recherch. 53), gestreifte, abgeplattete Prismen, lösl. in H_2O. Verwittert nicht über H_2SO und verliert $7H_2O$ bei 100° (Cleve).

Lanthan und Stickstoff.

Lanthannitrat $La(NO_3)_3 + 6H_2O$; 100 Thle. enthalten 37,61 La_2O_3, 37,44 N_2O_5 und 24,95 H_2O. Durch Auflösen von Oxyd in HNO_3 und freiwilliges Verdunsten der Lsg. erhalten. Grosse, wasserhelle, trikline Säulen. (Gemessen Marignac, Arch. sc. phys. **46.** 207.) Llösl. in H_2O und Alk. (Mosander, J. pr. **30.** 280). Verliert über H_2SO_4 2,5 Mol. H_2O (Cleve, vergl. Hermann, J. pr. **82.** 402). Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt, wenn wasserfrei, beim Erkalten zu klarem Glase. Erh. man bis zur beginnenden Zersetzung, so zerstäubt die Masse beim Erkalten zu feinem Pulver (Mosander).

$La(NO_3)_3 + 2(NH_4)NO_3 + 4H_2O$. Farblose, monokline Krystalle, isomorph mit dem analogen Didymsalz. (Gemessen Descloizeaux, A. min. [5] **14**. 402.) Luftbeständig, verliert sein H_2O bei 100° (Marignac, Arch. sc. phys. **46**. 211).

$2La(NO_3)_3 + 3Mg(NO_3)_2 + 24H_2O$. Hexagonal, rhomboëdrische Krystalle. (Gemessen Carius, J. pr. **75**. 354.) Llösl. (Holzmann, J. pr. **75**. 350).

$2La(NO_3)_3 + 3Zn(NO_3)_2 + 24H_2O$, isomorph mit obigem Salz (Damour und Deville, J. **1858**. 135). Nach Frerichs und Smith (l. c.) mit $69H_2O$.

$2La(NO_3)_3 + 3Mn(NO_3)_2 + 24H_2O$, isomorph mit dem analogen Mg-Salz (Damour und Deville l. c.).

$2La(NO_3)_3 + 3Ni(NO_3)_2 + 36H_2O$, hellgrüne, llösl. Krystalle, hygroskopisch (Frerichs und Smith l. c.).

Lanthan und Phosphor.

Lanthanphosphit $La_2(PHO_3)_3$, Niederschlag (Frerichs u. Smith l. c.).

Lanthanorthophosphat $LaPO_4$. Aus Na_3PO_4 und Lanthansulfat als weisser Niederschlag (Frerichs und Smith l. c.). Durch Sättigen von geschmolzenem Phosphorsalz mit Lanthanoxyd (Wallroth, Bl. **39**. 316). Klinorhombische Prismen, isomorph mit $CePO_4$. Unlösl. in Säuren (Ouvrard, C. r. **107**. 37). Auch durch Schmelzen von gefälltem Salz in schillernden Nädelchen (Grandeau, A. ch. [6] 8. 493).

$La_2(HPO_4)_3$ (?). Aus Sulfat und Na_2HPO_4, gelatinöser Niederschlag (Frerichs und Smith, vergl. Cleve, B. **11**. 910). Hermann (J. pr. **82**. 401) erhielt ein Phosphat La_2O_3, $2P_2O_5$.

$2La_2(PO_4)_2 + K_3PO_4$. Aus Kaliumpyro oder -Orthophosphat und entsprechender Menge La_2O_3 bei heller Rothglut. Gerade Prismen, isomorph mit dem analogen Ce-Salz. Gibt mit NaCl geschmolzen $LaPO_4$ (Ouvrard l. c.).

$2LaPO_4 + Na_3PO_4$, analog dem Kaliumsalz (Ouvrard).

Lanthanpyrophoshpat $LaHP_2O_7 + 3H_2O$. Die aus $LaCl_3$ und Natriumpyrophoshpat entstehende Fällung löst sich beim Umschütteln und scheidet sich dann in runden Körnern wieder ab (Cleve l. c.). Frerichs und Smith fanden $La_2(H_2P_2O_7)_3$.

$LaNaP_2O_7$. Durch Eintragen von La_2O_3 in geschmolzenes $NaPO_4$ (Wallroth, Bl. 39. 316). Isomorph mit dem analogen Cer-Salz, lösl. in Säuren, gibt mit La_2O_3 geschmolzen $LaPO_4$ (Ouvrard, C. r. **107**. 37).

Lanthanmetaphosphat $La(PO_3)_3$. Durch Fällung (Frerichs u. Smith).

Anhydrosaures Lanthanmetaphosphat $La_2O_3 . 5P_2O_5$. Durch Auflösen von $La_2(SO_4)_3$ in HPO_4. Wasserhelle Tafeln, SG. 3,214 (Johnson, B. 22. 977).

Lanthan und Arsen.

Lanthanarsenit $La_2(HAsO_3)_3$. Durch Kochen von La_2O_3 mit arseniger Säure. Krystallinisches Pulver (Frerichs und Smith).

Lanthanarsenat $La_2(HAsO_4)_3$, gelatinöser Niederschlag (Frerichs und Smith).

Lanthan und Kohlenstoff.

Lanthankarbonat $La_2(CO_3)_3 + 8H_2O$. Kommt in der Natur als Lanthanit vor (Smith, Sill. Am. J. [2] **16**. 230). Das durch Fällung erhaltene gelatinöse Karbonat wird bald kryst. Mosander; Hermann, J. pr. **82**. 395), stark magnetisch (Verdet, A. ch. [3] **52**. 159).

$La_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. Aus CO_2, H_2O und La_2O_3, kleine sechsseitige Schuppen, löst sich nur spurweise in CO_2-haltigem H_2O. Verliert beim Glühen alle CO_2 (Cleve l. c.; Hermann l. c.).

Lanthancyanid $La(CN)_3$ von Frerichs und Smith, ist nach Cleve (B. **11**. 910) nur ein Gemenge von Hydroxyd und Karbonat (vergl. Frerichs und Smith, B. **11**. 1151).

$2La(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$, grünlichgelbe Prismen, lösl. in H_2O, verliert über H_2SO_4 $13H_2O$ (Cleve, Czudnowitz, J. pr. **80**. 31).

$LaKFe(CN)_6$, kryst. Niederschlag (Cleve; Wyrouboff, A. ch. [5] **8**. 444).

Lanthanrhodanid $La(CNS)_3 + 7H_2O$, aus Rhodanwasserstoff und La_2O_3. Zerfliessliche Nadeln, verliert $3H_2O$ über H_2SO_4 (Cleve, Bl. [2] **21**. 196).

$La(CNS)_3 + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$. Weisse Blättchen oder grosse Tafeln. Wlösl. in H_2O, leichter in warmem, bei 110^0 wasserfrei (Cleve).

Andere Verbindungen.

Lanthanborat $2La_2O_3 + B_2O_3$ (?). Durch Zusammenschmelzen von La_2O_3 und Borax im Porzellanofen neben kryst. La_2O_3 (Nordenskjöld, P. A. **114**. 618).

$La_2B_6O_{15} + nH_2O$. Durch Fällung (Cleve, B. **11**. 912), nach Frerichs und Smith $La_2(B_4O_7)_3$.

Ueber **Lanthanmanganat** und **-permanganat** von Frerichs und Smith vergl. Cleve, B. **11**. 910.

Lanthanluteokobaltsulfat $Co_2(NH_3)_{12} . (SO_4)_3 + La_2(SO_4)_3 + H_2O$, ledergelber Niederschlag (Wing, Sill. Am. J. [2] **49**. 363).

Lanthanchromat $La_2(CrO_4)_3 + 8H_2O$, gelber, körnig kryst. Niederschlag (Frerichs und Smith).

Lanthanmolybdat $La_2(HMoO_4)_3$ und

Lanthanwolframat $La_2(WO_4)_3$, gallertige Niederschläge (Frerichs und Smith), $Na_8La_2(WoO_4)_7$, $Na_6La_4(WoO_4)_9$, quadratische Oktaëder auf trockenem Wege (Högbom, Bl. [2] **42**. 2).

Lanthanplatinonitrit $La_2(4NO_2Pt)_3 + 18H_2O$, schöne, rothe Krystalle, llösl. in H_2O (Nilson, J. pr. [2] **16**. 241).

Lanthanplatojodonitrit $La_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 24H_2O$ (Nilson, J. pr. **21**. 172).

L. Haitinger.

Neodym Nd und **Praseodym** Pr.

(Didym Di.)

Geschichtliches. Die 1840 von Mosander aus Cerit abgeschiedene Didymerde wurde lange Zeit als einheitlich betrachtet, ihre Verbindungen vielfach untersucht und beschrieben. Spätere Beobachtungen liessen namentlich in der aus Samarskit gewonnenen einen Gehalt an Sm erkennen (s. d.), auch Brauner (M. 3. 487) hielt die Existenz einer vierten Ceriterde Diβ, auch eines Diγ für möglich, ohne aber die Beziehung dieser Elemente zum alten Di klar zu legen. Letzteres wurde 1885 von Auer v. Welsbach (M. **6.** 477) in zwei neue Elemente Neodym und Praseodym gespalten, welche charakteristische chemische Verschiedenheit zeigen, deren Salze insbesondere zwei völlig verschiedene Absorptionsspectren geben, als deren Summe (bis auf eine fehlende Linie) das der alten Di-Salze anzusehen ist. Auch die Funkenspectren von Nd und Pr sind völlig verschieden.

Krüss und Nilson haben 1888 in verschiedenen Mineralien und Erdenfraktionen einzelne der Absorptionsstreifen fehlend oder mit geänderter Intensität gefunden und schliessen daraus auf die Spaltbarkeit sämmtlicher Elemente, die ein Absorptionsspectrum geben. Das alte Di besteht nach ihnen aus acht Elementen Diα bis Diμ (B. **20.** 2134, 3067; **21.** 585; Krüss und Kiesewetter, B. **21.** 2310). Vergl. hierüber Bailey, der die Stichhaltigkeit der vorgebrachten Gründe bestreitet (B. **20.** 2769, 3325; **21.** 1520); auch Thompson (Ch. N. **64.** 167). Bettendorf (A. **256.** 159) glaubt aus ähnlichen Beobachtungen an Pr-haltigen La-fraktionen auf die Spaltbarkeit des Pr schliessen zu können. — Aus Beobachtungen der Absorptionsspectren verschieden orientirter Krystalle schliesst Bequerel (C. r. **104.** 165, 777, 1691; auch A. ch. [6] **14.** 257) auf die Inhomogenität der Di-Salze, ohne dass selbe aber nothwendig zur Annahme neuer Elemente führen müsse. — Crookes (Proc. R. Soc. **1886.** 502; vergl. auch Soc. **55.** 255) wird ebenfalls zur Annahme weiterer Zerlegbarkeit des Di geführt. (Vergl. auch Cl. M. Thompson, Ch. N. **55.** 1434.)

Nach mit bedeutenden Mengen von Material ausgeführten Untersuchungen hält aber Auer v. Welsbach die Homogenität von Pr und Nd vollständig aufrecht (Privatmittheilung an den Verfasser).

Die bisher publizirten Untersuchungen über Pr und Nd erstrecken sich nur auf sehr wenige Verbindungen derselben und sind daher in Folgenden auch die über das alte Di vorliegenden Angaben aufgenommen.

Ueber Vorkommen und Abscheidung der Di-Verbindungen siehe bei Ce und La, auch Krüss (A. **265**. 1 mit einer Zusammenstellung von Absorptionsspectren nach verschiedenen Methoden getrennter Erdenfraktionen). Vom Sm wird Di nach Cleve (Actes de la Société des sciences d'Upsale 1885, auch Bl. [3] **43**. 359) durch vielfache Fraktionirung mit NH_3 befreit. Nur diese neueren Angaben Cleve's beziehen sich auf so gereinigtes Di. Ausserdem seien hervorgehoben:

Mosander, J. pr. **30**. 276; P. A. **56**. 504; Holzmann, J. pr. **84**. 81; Hermann, J. pr. **82**. 385; Zschiesche, J. pr. **101**. 65; Marignac, A. ch. [3] **27**. 209; [3] **38**. 148; A. **71**. 306; **88**. 232; A. min. [5] **15**. 272; French Smith, über Di und La. Diss. Göttingen 1876; Frerichs, **7**. 798; Frerichs und Smith, A. **191**. 331; B. **11**. 1151; über diese Abhandlung vergl. jedoch Cleve, B. **11**. 910; Brauner, M. **3**. 15, 387; Cleve, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2 Nr. 8, auch Bl. [2] **21**. 246; Topsoë, Bl. [2] **22**. 353.

Eigenschaften. Die Di-Verbindungen sind in der Regel rothviolett und geben ein Absorptionsspectrum, das zuerst von Gladstone (Soc. quart. J. **10**. 219; J. pr. **73**. 380) beobachtet wurde. Lage und Intensität der Streifen werden beeinflusst von der Natur des Salzes, dem Grade der Verdünnung und bei Anwendung polarisirten Lichtes und von Krystallen von der Orientirung der letzteren (Bunsen, P. A. **128**. 100, vergl. insbesondere die eingehenden Untersuchungen Becquerels, C. r. **102**. 106; **103**. 198; **104**. 165, 777, 1691; auch A. ch. [6] **14**. 257). — Veränderungen durch Erwärmen der Lsg. Hartley (Ch. N. **29**. 148; Proc. R. Soc. **22**. 241). — Veränderungen durch die Acidität Lecoq de Boisbaudran und Smith (C. r. **88**. 1167). — Inkongruenz der Spectren konz. Lsg. und verd. Lsg. in längerer Schicht Lippich (Fr. **15**. 424). Grenze der Erkennbarkeit $\frac{1}{54545}$ Di in 52 cm langer Schicht (Bührig, J. pr. [2] **12**. 209). Anwendung zur quantitativen Bestimmung Bahr und Bunsen (A. **137**. 1). Ueber das Absorptionsspectrum des Di vergleiche ausser obigen, den eingangs und bei Sm zitirten Abhandlungen noch folgende: Erk, Z. **7**. 107; Erdmann, J. pr. **85**. 395; Bunsen, P. A. **155**. 230, 366; Demarcay, C. r. **102**. 1551; **104**. 580; **105**. 276; Delafontaine, C. r. **87**. 634; A. **135**. 194; Thalèn, Beiblätter **7**. 893; Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1873**; Brauner, M. 3. 1; Crookes, Ch. N. **54**. 27; Becquerel, Streifen im Infraroth C. r. **96**. 1215; Soret, C. r. **91**. 378; Streifen im Ultraviolett C. r. **88**. 422.

Fluorescenz von Di-Lsg. durch ultraviolette Strahlen Soret, C. r. **88**. 1079.

Ueber das „Emissionsspectrum" der Didymerde vergl. Nd und Pr.

Funkenspectrum: Bunsen (P. A. **155**. 378); Thalèn (Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1873**. 12. A. ch. [4] **18**. 202).

Gegen Reagentien verhalten sich die Verbindungen des Di analog denen des Ce und La und sei hier noch auf das bei der Trennung dieser Elemente Erwähnte verwiesen. — Als AG. wurde von Meyer und

Seubert 145,0 angenommen, seitdem von Brauner (M. 3. 500) zu 145,42 und Marignac (Soret, C. r. 88. 422) zu 145,2 bestimmt. Das SG. der Salze ist im Allgemeinen kleiner, das MV. grösser als das des Sm (Cleve, Bl. 43. 359).

Didymmetall Di.

Di wird erhalten durch Elektrolyse von schmelzendem $DiCl_3$, aber schwieriger als Cer (Hillebrandt und Norton, P. A. 156. 473). Bildet sich auch (?) aus $DiCl_3$ und K (Marignac, A. 88. 234). Gelblichweiss, sehr ähnlich dem La, zeigt im reflektirten Lichte keine Absorptionsstreifen. Schmilzt schwieriger als Ce und La. SG. 6,544 (Hillebrandt und Norton l. c.); spez. Wärme 0,04563 (Hillebrandt, P. A. 158. 71). Thermoelektrisch bei 0° bis 200°, zwischen Ce und Mg. — Mit H_2O als Erregungsflüssigkeit + gegen Zn, Ce, La, — gegen Mg. Oxydirt sich an der Luft, verbrennt aber erst beim Erhitzen und mit grossem Glanz, ebenso in Cl, schwieriger in Br, J, nicht in S, P, Cy (Hillebrandt und Norton l. c).

Didym und Sauerstoff.

Didymoxyd Di_2O_3. Das durch Glühen von Di-Salzen erhaltene Oxyd enthält wechselnde Mengen von Hyperoxyd, welches bei Weissglut oder durch H in Oxyd verwandelt wird.

Grauliches Pulver, SG. 7,179 (Cleve, Bl. [2] 43. 359), SG. 6,950; spez. Wärme 0,0810, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Oxydirt sich nicht höher beim Glühen an der Luft, H ist ohne Wirkung (Marignac, A. 88. 236). Zieht CO_2 aus der Luft an, llösl. in Säuren. Löst sich in einer Lsg. von Ammoniumnitrat (Deville und Damour, C. r. 59. 272).

Didymhydroxyd $Di(OH)_3$ entsteht aus Di_2O_3 durch warmes H_2O in 2 bis 3 Tagen (Marignac l. c.), oder durch Fällung der Salze durch Alkalien als gallertiger Niederschlag. Neutralisationswärme: mit HCl $= 3 \times 23980$ cal., mit $H_2SO_4 = 3 \times 25720$ cal. (Thomson, Therm. Unters. I, 375).

Didymperoxyd. Ueber dieses liegen in allen eingangs zitirten Abhandlungen über Di (vergl. insbesondere Brauner, M. 3. 1 und Cleve, Bl. 43. 359) sehr widersprechende Angaben vor, welche sich durch die Beobachtung Auer v. Welsbach's (l. c.), dass nur Pr leicht ein Superoxyd bildet, erklären. Aus Di-Salz und H_2O_2 erhielt Cleve Di_4O_9, (Bl. 3. 43, 359) und Brauner (M. 3. 17) $Di_2O_5 + 3H_2O$.

Didym und die Halogene.

Didymchlorid $DiCl_3$. Entsteht neben Oxychlorid durch Lösen von Oxyd in HCl, Abdampfen mit NH_4Cl und Schmelzen. Strahlige Krystallmasse, zerfliesslich, llösl. in Alk. Die Lsg. in H_2O gibt beim Abdampfen Oxychlorid (Marignac, A. 88. 237).

$DiCl_3 + 6H_2O$. Grosse blauviolette Tafeln. Monoklin gemessen (Marignac). Zerfliesslich, llösl. in H_2O und Alk. SG. 2,287 (Cleve).

DiOCl. Durch Erhitzen von Di_2O_3 in Cl. Graues Pulver (Frerichs, B. 7. 799); zersetzt sich beim Kochen mit H_2O (Fr. Smith, Diss.). SG. 5,721 (Cleve).

$2DiOCl + 3H_2O$. Weisses Krystallpulver (Marignac l. c.).

$2DiCl_3 + 2SnCl_4 + 21H_2O$. (Cleve, Bl. [2] 31. 195).

$2DiCl_3 + 9HgCl_2 + 24H_2O$. Zerfliessliche Würfel (Marignac, A. min. [5] 15. 272).

$DiCl_3 + 3HgCy_2 + 8H_2O$. Wie das Cersalz (Ahlèn l. c.).

$DiCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$. Grosse, gut ausgebildete Krystalle. SG. 2,663 (Cleve, Bl. 43. 359); $2DiCl_3 + 3AuCl_3 + 21H_2O$ (Frerichs und Smith, A. 191. 340).

$2DiCl_3 + 3PtCl_2 + 18H_2O$ und **$DiCl_3 + 2PtCl_2 + 10H_2O$**, llösl. Krystalle (Nilson, B. 1876. 1147).

$2DiCl_3 + 2PtCl_4 + 21H_2O$, braune Prismen, zerfliesslich. SG. 2,689 (Cleve); $2DiCl_3 + 3PtCl_4 + 24H_2O$ (Frerichs und Smith l. c.).

Didymhypochlorit (?) $Di(ClO_3)_3$ (Frerichs und Smith).

Didymperchlorat $Di(ClO_4)_3 + 9H_2O$, sehr zerfliesslich (Cleve).

Didymbromid $DiBr_3 + 6H_2O$. Grosse, sehr zerfliessliche Krystalle. SG. 2,810 (Cleve, Bl. 43. 359).

$DiBr_3 + 3ZnBr_2 + 12H_2O$, grosse tafelförmige Krystalle, sehr zerfliesslich (Cleve l. c.). Frerichs und Smith fanden $2DiBr_3 + 3ZnBr_2 + 36H_2O$.

$2DiBr_3 + 3NiBr_2 + 18H_2O$ (Frerichs und Smith).

$DiBr_3 + AuBr_3 + 10H_2O$, grosse, fast schwarze, sehr zerfliessliche Krystalle, SG. 3,304 (Cleve l. c.).

Didymbromat $Di(BrO_3)_3 + 9H_2O$. Hexagonale Prismen (Gemessen, Marignac, A. Min. 15. 274). Luftbeständig, schmilzt unter 100°.

Didymzinkjodid $2DiJ_3 + 3ZnJ_2 + 24H_2O$ (Frerichs und Smith).

Didymjodat $Di(JO_3)_3 + 6H_2O$, amorpher Niederschlag (Cleve l. c.).

Didymperjodat $Di(JO_4)_3 + 4H_2O$, amorpher, bald körnig werdender Niederschlag. SG. 3,758 (Cleve l. c.).

Didymfluorid $DiFl_3 + 3HFl$, aus Didymsalzen durch HFl gefällt, gelatinös (Frerichs und Smith), $2DiFl + H_2O$ (Cleve, B. 1878. 910).

$4DiFl_3 + 3KFl + 3H_2O$; $2DiFl_3 + 2KFl + \frac{2}{3}H_2O$; $2DiFl_3 + KFl + H_2O$ von Brauner (M. 3. 24), aus Didymhyperoxyd und Kaliumhydrofluorid erhalten.

Didym und Schwefel.

Didymsulfid Di_2S_3. Durch Glühen von Di_2O_3 in mit CS_2 beladenem H. Bräunlichgraues Pulver, das durch H_2O und Säuren zersetzt wird. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft (Marignac, A. 88. 237).

Di_2O_2S. Durch Glühen von Di_2O_3 mit Na_2CO_3 und S und Auslaugen der Schmelze mit H_2O. Grauweisses Pulver, llösl. in Säuren (Marignac).

Didymsulfit $Di_2(SO_3)_3 + 6H_2O$. Durch Lösen von Di_2O_3 in wässeriger SO_2 und anhaltendes Kochen der Lsg. (Marignac, A. 88. 241). Weisses kryst. Pulver, verliert im Vakuum $3H_2O$ (Cleve).

Didymdithionat $Di_2(S_2O_6)_3 + 24H_2O$. Aus Sulfat und $Ba_2S_2O_6$. Grosse, durchsichtige, hexagonale Krystalle (Cleve), gemessen (Topsoë, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2. Nr. 5. 20).

Didymsulfat $Di_2(SO_4)_3$, aus wasserhaltigem Salz durch Erhitzen auf 200° (Marignac l. c.). Verträgt dunkle Rothglut (Brauner, M. 3. 14). SG. 3,735, spez. Wärme 0,1187 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459) SG. 3,667 (Cleve, Bl. [2] 43, 359). Löst sich leichter und reichlicher in heissem und in kaltem H_2O als wasserhaltiges Salz. Eine kalt gesättigte Lsg. enthält nach dem Erwärmen auf

12	18	25	38	50° nur noch
43,1	25,8	20,6	13,0	11,0 Thle. $Di_2(SO_4)_3$

für 100 Thle. H_2O (Marignac, A. 88. 242).

Ueberlässt man eine Lsg. der freiwilligen Verdunstung, so kryst. ein Salz mit 8 Mol. H_2O, bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade ein Salz mit 9 Mol. H_2O; bei höherer T. kryst. ein Salz mit $6H_2O$ (Marignac l. c.) oder $5H_2O$ (Cleve).

$Di_2(SO_4)_3 + 5H_2O$, glänzende Prismen, zieht an der Luft $3H_2O$ an (Cleve, Bl. [2] 43. 359).

$Di_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. 100 Thle. Lsg. von 18° enthalten davon eine 16,4 wasserfreiem Salz entsprechende Menge (Marignac).

$Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Glänzende, rein rosenrothe Krystalle, nicht isomorph mit dem analogen Cersalz (Marignac, A. ch. [3] 27. 227; A. 71. 306 und 88. 232). Isomorph mit dem analogen Cd- und Y-Salz (Rammelsberg, J. pr. 85. 79), dem Er-Salz (Topsoë l. c.). Vergl. jedoch Kopp (B. 12. 913). SG. 2,828 bei 15° (Cleve); 2,7153 bei 8° (Bunsen, P. A. 128. 100); 2,878 (Nilson und Pettersson l. c.); spez. Wärme 0,948 (Nilson und Pettersson l. c.). Ges. Lsg. enthält bei

19°	40°	50°	100°
11,7	8,8	6,5	1,6 $Di_2(SO_4)_3$

(Marignac, A. 88. 242). Verliert kein H_2O im Vakuum, bei 200° wasserfrei.

$Di_2(SO_4)_3 + 6H_2O$, Lösungswärme (8,82 H_2O) = + 6320 cal. (Thomson III. 190).

Basisches Didymsulfat $Di_2O_3SO_3$, aus $Di_2(SO_4)_3$ bei heller Rothglut, eventuell unzersetztes neutrales Sulfat kann durch H_2O ausgezogen werden. Löst sich langsam in verd. HCl (Marignac l. c.).

$Di_4(OH)_6(SO_4)_3$, aus neutral. Sulfat durch NH_3 gefällt (Frerichs und Smith); enthält nach Cleve (B. 11. 910) auf $5Di_2O_3$ nur $3SO_4$.

$Di_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$. Durch Fällen mit K_2SO_4 und anhaltendes Waschen mit H_2O (Marignac l. c.).

$Di_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$. Aus kalten Lsgn. der Komponenten. Kryst. Niederschlag. Lösl. bei 18° in 83 Thln. H_2O, unlösl. in kalter konz. Lsg. von K_2SO_4, beim Kochen gehen auf 1 ccm 55 mg Di_2O_3 in Lsg. (Cleve, Bl. [2] 21. 246).

$Di_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$, aus kochender Lsg.

$2Di_2(SO_4)_3 + 9K_2SO_4 + 3H_2O$ (Cleve, Bl. [2] 43. 359).

$Di_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$, amorph, lösl. in 200 Thln. H_2O (Marignac). Damit ges. konz. Lsg. von Na_2SO_4 enthält in 1 ccm 70 mg Di_2O_3 (Cleve).

$Di_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. Krystallpulver, monosymmetrisch gemessen, SG. 2,575 (Cleve l. c.), lösl. in $18H_2O$, etwas schwerer in

Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$. Verliert $6H_2O$ bei 100° (Marignac), bei 120° wasserfrei (Cleve).

$Di_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4$ (Zschiesche, J. pr. **107.** 98).

Didym und Stickstoff.

Didymnitrat $Di(NO_3)_3$. Durch Lösen von Oxyd in HNO_3, Abdampfen und Schmelzen.

Llösl. in H_2O und Alk., nicht in Ae., doch wird die Lsg. in Alk. durch Ae. nicht getrübt (Marignac, A. ch. [3] 38. 161).

$Di(NO_3)_3 + 6H_2O$, grosse, violette, trikline Prismen, gemessen (Marignac, Arch. Sc. phys. [2] **46.** 209; Topsoë l. c.), SG. 2,249 (Cleve), bei 170° wasserfrei (Zschiesche, J. pr. **107.** 78).

$2Di_2O_3.3N_2O_5$. Durch Erhitzen des Nitrates in H bis keine rothen Dämpfe mehr weggehen (Becquerel, A. ch. [6] **14.** 257).

$Di(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$, kleine, rosenrothe Krystalle, isomorph dem analogen Ce- und La-Salz (gemessen Marignac).

$2Di(NO_3)_3 + 3Zn(NO_3)_2 + 60H_2O$.

$2Di(NO_3)_3 + 3Ni(NO_3)_2 + 36H_2O$.

$2Di(NO_3)_3 + 3Co(NO_3)_2 + 48H_2O$ (Frerichs und Smith).

Didym und Phosphor.

Didymphosphit $Di_2(HPO_3)_3$ (Frerichs und Smith).

Didymorthophosphat $DiPO_4$, analog und isomorph dem Ce-Salz. Ebenso:

$DiPO_4 + H_2O$, aus Nitrat und Na_3PO_4 (Frerichs und Smith) oder H_3PO_4 und Kochen oder starkes Verdünnen als Niederschlag. Unlösl. in H_2O, wlösl. in verd. Säuren, llösl. in konz. Säuren. Wird durch Schmelzen mit Na_2CO_3 schwierig zerlegt (Marignac).

$Di_2H_3(PO_4)_3$, aus Sulfat und Na_2HPO_4 (Frerichs und Smith).

$DiH_3(PO_4)_2 + 2H_2O$ (Hermann, J. pr. **82.** 392).

$2DiPO_4 + K_3PO_4$ und **$2DiPO_4 + Na_3PO_4$** (Ouvrard, C. r. **107.** 37).

Didympyrophosphat $Di_4(P_2O_7)_3 + 6H_2O$ (Cleve, Bl. **21**).

$Di_2H_6(P_2O_7)_3$ (Frerichs und Smith).

$DiNaP_2O_7$ (Ouvrard l. c.).

Didymmetaphosphat $Di(PO_3)_3$ (Frerichs und Smith).

$Di_2O_3.5(P_2O_5)_6$. SG. 3,345 (Cleve, Bl. [2] **43.** 359).

Didym und Arsen.

Didymarsenit und -arsenat, $Di_2(HAsO_3)_3$ und $Di_2(HAsO_4)_3$ (Frerichs und Smith l. c.).

Didym und Kohlenstoff.

Didymkarbonat $Di_2(CO_3)_3 + H_2O$. Aus Oxyd, H_2O und CO_2. Krystallpulver, unlösl. in CO_2 und H_2O (Cleve).

$Di_2(CO_3)_3 + 6H_2O$. Durch Fällung und Trocknen im Vakuum. Voluminöser Niederschlag (Marignac). Cleve erhielt durch Stehen von Didymnitrat mit NH_3 Täfelchen mit $8H_2O$.

$Di_2(C_3O_3) + K_2CO_3 + 12H_2O$, aus Di-Salz und überschüssigem $KHCO_3$. Bald kryst. werdender Niederschlag (Cleve l. c.).

$Di_2(CO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + 9H_2O$. Krystallpulver aus der flockigen Fällung von Didymnitrat und überschüssigem Na_2CO_3 beim Stehen in der Kälte.

$Di_2(CO_3)_3 + 2Na_2CO_3 + 8H_2O$, wie obiges beim Stehen in der Wärme.

$Di_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 3H_2O$ (Cleve l. c.).

Didymrhodanid $Di(CNS)_3 + 6H_2O$, zerfliessliche Nadeln.

$Di(CNS)_3 + 3Hg(CN)_2 + 6H_2O$ wlösl. (Cleve).

Didymplatincyanür $Di(CN)_3, 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (Cleve).

Kaliumdidymeisencyanür $DiKFe(CN)_6 + 4H_2O$ (Cleve, Wyrouboff, A. ch. [5] 8. 444).

Andere Verbindungen.

Didymborat $DiBO_3$. Durch Schmelzen von Di_2O_3 mit Borax und Ausziehen mit angesäuertem H_2O. Kleine Prismen, SG. 5,700 (Cleve l. c., vergl. Nordenskjöld, P. A. **114**. 618). Durch Fällung nach Frerichs und Smith $Di_2(B_4O_7)_3$.

$Di(MnO_4)_3$ [?] und $Di(MnO_4)_3 + 21H_2O$ [?] (Frerichs und Smith).

$Di_2(CrO_4)_2$ (Frerichs und Smith).

$Di_2(MoO_4)_3$ (Frerichs und Smith). Nach Cossa (C. r. **98**. 990); durch Schmelzen des gefällten Salzes in Krystallen, die vollkommen isomorph mit dem Bleisalz, kann auch mit diesem zusammen kryst.

$Di_2(WoO_4)_6$. Niederschlag, ist bei 100° wasserfrei. Daraus durch Schmelzen mit NaCl in glasglänzenden, rosenrothen, doppelbrechenden Krystallen von den Formen des Scheelits. SG. 6,69 bei 19°. Spez. Wärme 0,0831 entsprechend einer Molekulargrösse $\overset{II}{Di}WoO_4$ (Cossa, G. 9. 118; **10**. 465).

$Na_3Di(WoO_4)_3$ und

$NaDi(WoO_4)_2$ Högbom (Bl. [2] **42**. 2).

$DiVO_4$, Niederschlag; auf trockenem Wege gewonnen, schweres Pulver, SG. 4,961.

$Di_2O_3 . 5V_2O_5 . 28H_2O$, monosymm. Krystalle, SG. 2,494 (Cleve).

$Di_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 24H_2O$, gelbgrüne Krystalle, zerfliesslich (Nilson, B. **11**. 879).

Neodym.

Nd (AG. 140,8).

Hauptbestandtheil des Didyms. Die Reindarstellung der Nd-Verbindungen ist ziemlich schwierig. Man unterwirft zunächst die Ammoniumdoppelnitrate cerfreier Ceriterden einer sorgfältigen fraktionirten Kryst. aus HNO_3-haltiger Lsg. (vergl. S. 28), bis man Fraktionen erhält, welche selbst in konz. HNO_3 ziemlich leicht lösl. sind. Die löslichsten

Kryst. werden nach eventueller Abscheidung von Spuren von Ce und Y in die etwas schwerer lösl. Na- oder $NaNH_4$- Doppelsalze verwandelt und weiter fraktionirt.

Nd-Salze sind Salzen des „Didyms“ sehr ähnlich, sie sind rothviolett gefärbt und besitzen charakteristische Absorptionsspectra (Auer v. Welsbach, M. 6. 477).

Nach Bahr und Bunsen (A. **131**. 255; **137**. 16) gibt glühende Didymerde — besonders deutlich nach Befeuchten mit H_3PO_4 — Licht, das ein discontinuirliches Spectrum aufweist und dessen helle Banden zusammenfallen mit den dunklen Banden des Absorptionsspectrums von Di-Salzlsgn. Das von Bahr und Bunsen gezeichnete Emissionsspectrum der Didymerde stimmt mit jenem des Nd_2O_3 überein, dieses wird durch Zusatz von Erbinerde völlig verändert, doch zeigt sich nach Befeuchten mit H_3PO_4 wieder das ursprüngliche Spectrum (Auer v. Welsbach).

Längere Zeit in der Flamme ausgeglühtes Neodymoxyd gibt jedoch nur noch ein undeutliches Bandenspectrum, dagegen tritt dieses mit ausserordentlicher Schärfe auf beim Glühen von Gemischen mit Al_2O_3 und selbst ganz wenig Nd_2O_3 ertheilt grösseren Mengen von Al_2O_3 die Fähigkeit, discontinuirliches Licht auszustrahlen. Die Wahrnehmbarkeit einer grösseren Anzahl von Banden lässt die Nichtübereinstimmung mit den dunklen Absorptionsbanden von Lsgn. deutlich erkennen. Ein Gemisch von MgO mit Nd_2O_3 zeigt ähnliche, aber nicht ganz identische Banden wie Al_2O_3 mit Nd_2O_3 (Haitinger, M. **12**. 362).

Funkenspectrum des Nd, A. v. Welsbach (l. c.). Als AG. ergab eine vorläufige Bestimmung 140,8.

Neodymoxyd Nd_2O_3. Nd scheint nur ein Oxyd zu bilden, dieses ist nach heftigem Glühen bläulich und llösl. in Säuren (Auer v. Welsbach, M. 6. 477).

Praseodym.

Pr (AG. 143,6).

Bei Fraktionirung der Ammoniumdoppelnitrate erhält man Pr-Salz in den Fraktionen zwischen Nd und La. Pr bildet intensiv lauchgrün gefärbte Salze, die ein Absorptionsspectrum geben, auch kommt ihm ein charakteristisches Funkenspectrum zu (Auer v. Welsbach, M 6. 477).

Glühende Praseodymerde gibt kein Emissionsspectrum; im Gemisch mit Al_2O_3 dagegen ein sehr deutliches (Haitinger, M. **12**. 362 vergl. bei Nd).

Die vorläufige Bestimmung des AG. ergab 143,6. Nach einer Privatmittheilung Auer v. Welsbach's an den Verfasser gibt Pr zwei Reihen von Salzen. Die Praseodymisalze sind leicht zersetzlich.

Praseodymooxyd Pr_2O_3, durch Reduktion von Pr_4O_7. Zeigt kein Emissionsspectrum. Grünlichweiss, llösl. in Säuren.

Praseodymioxyd Pr_4O_7. Durch Glühen des Nitrates oder Oxalates. Dunkelbraunes Pulver, leicht reduzirbar, löst sich in Säuren unter Entwickelung von O. Heisses Oxyd entzündet ein Gemisch von Leuchtgas und Luft (Auer v. Welsbach l. c.).

L. Haitinger.

Erbium.

Er; AG. 166; W. 3.

Holmium Ho, Thulium Tm, Dysprosium Dy.

Ueber Vorkommen, ältere Geschichte etc., auch über Trennungsmethoden vergl. das über Yttererden im Allgemeinen Gesagte, S. 1 ff.

Als Erbinerde definirt Cleve 1880 (C. r. **91**. 381) jene der Ytteriterden, die am schönsten rosa gefärbt ist, ihr kommt ein Emissionsspectrum und charakteristisches Absorptionsspectrum zu. Sie ist sehr schwer von zwei anderen Erden zu trennen, von denen Holminerde der Yttererde und Thulinerde der Ytterbinerde näher steht (Cleve, C. r. **89**. 478; **91**. 328). Soret hatte schon früher (Arch. d. sciences phys. **63**. 99, 101 in der alten Erbinerde eine neue Erde X vermuthet, deren Absorptionsspectrum mit dem für Holminerde angegebenen übereinstimmt, vergl. Cleve (C. r. **91**. 328), Soret (C. r. **91**. 378). 1886 hat Lecoq de Boisbaudran aus dieser alten Holminerde das Oxyd des Dysprosiums abgeschieden (C. r. **102**. 1003). Nach Crookes (Ch. N. **54**. 13) ist Dy noch complex. Nach Krüss und Nilson (S. 35) besteht Er aus Erα, Erβ; Tm aus Tmα, Tmβ und Ho und Dy zusammen aus sieben Elementen Xα etc. und diese neuen Elemente kommen in verschiedenen Mineralien in verschiedenen Kombinationen vor.

Es sei hier nochmals erwähnt, dass das heutige Erbium ein Gemengtheil von Mosanders und Delafontaines Terbium war. Später wurde es untersucht von Bahr und Bunsen (A. **137**. 1), von Marignac (Arch. d. sciences phys. [2] **61**. 283) und von Höglund (On Erbinjorden. Diss., Stockholm 1872). Letzterer beschrieb viele Verbindungen, die aber zum überwiegenden Thle. aus solchen des später entdeckten Yb bestanden (s. d.). Ueber Darstellung der alten Erbinerde vergl. bei Y S. 5. Zur Trennung von Er, Th, Ho benutzte Cleve (C. r. **89**. 478) mehrhundertfache Reihen von Nitratzersetzungen, wobei Er in die mittleren Fraktionen eingeht. Lecoq de Boisbaudran (C. r. **102**. 902, 1003) hat durch zahllose Fraktionirungen mit NH_3 Ho und Dy geschieden. Fraktionirt man mit K_2SO_4, so scheidet sich Dy vor Ho und dieses vor Er aus (C. r. **102**. 1005). Soret (C. r. **89**. 54) fand die Erbinerde des Samarskits etwas reicher an Ho als die des Gadolinits.

Er-Salze sind rosenroth und geben ein Absorptionsspectrum, be-

schrieben von Bahr und Bunsen (P. A. **156**. 366, altes Er.); von Thalèn (C. r. **91**. 376); Soret, Streifen im Ultraviolett (C. r. **91**. 378); Becquerel (C. r. **88**. 422), Streifen im Infraroth (C. r. **96**. 1215). Emissionsspectrum der glühenden Erde zeigt helle Linien an Stelle der dunkeln des Absorptionsspectrums, zuerst beobachtet von Bahr (A. **135**. 376), beschrieben von Bahr und Bunsen (P. A. **155**. 366; vergl. Thalèn, C. r. **91**. 326); es nimmt durch Phosphorsäure an Intensität zu, die Lage der Streifen wird aber dadurch und durch Borsäure nach Lecoq de Boisbaudran (C. r. **76**. 1080) merklich verändert. Phosphorescenzspectrum: Crookes (C. r. **102**. 506); Absorptionsspectrum des Ho: Soret (C. r. **91**. 378); Becquerel (C. r. **96**. 1215); Lecoq de Boisbaudran (C. r. **102**. 1003); auch des Dy. Absorptionsspectrum des Tm: Cleve (C. r. **91**. 328); Thalèn (C. r. **91**. 376; auch Emissions- und Funkenspectrum).

Für das AG. gibt Meyer Seubert die von Cleve (C. r. **91**. 381) gefundene Zahl 166. Sie bezieht sich auf ein noch Spuren von Ho und Tm haltendes Er. Das AG. des alten Ho ist kleiner als 165, das AG. des Tm im Maxim. 170,7 Cleve (C. r. **91**. 328).

Von Verbindungen der reinen Elemente sind nur solche des Er von Cleve (C. r. **91**. 381) beschrieben worden. Thuliumoxyd ist weiss.

Erbiumoxyd, Erbinerde, Erbia Er_2O_3; 100 Thle. enthalten 87,40 Er, 12,600. Schön rosafarben, löst sich langsam in Säuren (Cleve l. c.). SG. 8,640; spez. Wärme 0,0650, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. **13**. 1459). Strahlt beim Glühen intensives grünliches Licht aus, ist unschmelzbar und nicht flüchtig. Verbindet sich nicht mit H_2O, wird von H nicht reduzirt (Bahr und Bunsen, A. **137**. 1).

Erbiumsuperoxyd Er_4O_9 oder $Er_2O_5 + xH_2O$, vielleicht $Er_2O_3 + 3H_2O_2$ (?). Aus Er-Salzen durch H_2O_2 als rosenfarbener Niederschlag gefällt (Cleve, Bl. 2. **43**. 53).

Erbiumsulfat $Er_2(SO_4)_3$; 61,32 Er_2O_3 und 38,68 SO_3. SG. 3,678; spez. Wärme 0,1040 (Nilson und Pettersson l. c.).

$\mathbf{Er_2(SO_4)_3 + 8H_2O}$. Luftbeständige Krystalle, SG. 3,180; spez. Wärme 0,1808 (Nilson und Pettersson).

$\mathbf{Er_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O}$ und

$\mathbf{Er_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O}$, llösl. in H_2O (Clève l. c.).

Erbiumnitrat $Er(NO_3)_3 + 5H_2O$. Grosse, luftbeständige Krystalle (Cleve l. c.).

Erbiumplatincyanür $Er_2Pt_3(CN)_{12} + 21H_2O$. Rothe Prismen mit violettem und grünem Reflex (Cleve l. c.).

Es seien hier noch die Formeln früher untersuchter, unreiner Er-Präparate angeführt. (Nach Bahr und Bunsen, A. **137**. 1. Höglund, On Erbinjorden (Diss.), auch Cleve und Höglund, Bl. [2] **18**. 193; Cleve, Bl. [2] **21**. 344; Marignac, Arch. Sc. phys. [2] **61**. 283).

Er (H.)
$Er_2O_3 + 2H_2O$ (H.)
$ErCl_3$ (H.)
$ErCl_3 . 6H_2O$ (H.)
$ErCl_3 . 5HgCl_2 . 6H_2O$ (Cl.)
$ErCl_3 . 3HgCl_2 . 8H_2O$ (Ahlèn, Bl. [2] **27**. 365)
$ErCl_3 . AuCl_3 . 9H_2O$ (Cl.)
$ErCl_3 . PtCl_4 . 11H_2O$ (Cl.)

$ErCl_3 . PtCl_2 . 13\frac{1}{2} H_2O$ (Nilson, B. 9. 1145)
$Er(ClO_3)_3 . 8 H_2O$ (H.)
$Er(ClO_4)_3 . 8 H_2O$ (H.)
$ErBr_3 . 9 H_2O$ (H.)
$Er(BrO_3)_3 . 9 H_2O$ (H.)
$Er(JO_3)_3 . 3 H_2O$ (H.)
$ErFl_3$ (H.)
$Er_2(SO_4)_3 . 3 H_2O$ (H.)
$Er_2(S_2O_6)_3 . 18 H_2O$ (H.)
$Er_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ (H.)
$Er_2(SO_4)_3 . 3 K_2SO_4$ (H.)
$Er_2(SO_4)_3 . 5 Na_2SO_4 . 7 H_2O$ (Cl.)
$Er_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 . 8 H_2O$ (Cl.)
$Er(NO_3)_3 . 6 H_2O$ (H.)
$2 Er_2O_3 . 3 N_2O_5 . 9 H_2O$. (B. u. B)
$3 Er_2O_3 . 4 N_2O_5 . 20 H_2O$ (Cl u. H)
$ErPO_4 . H_2O$ (H.)
$ErHP_2O_7 + 3\frac{1}{2} H_2O$ (H.)
$ErNaP_2O_7$ (Wallroth, Bl. 39. 316)
$Er_2(CO_3)_2O . 2 H_2O$ (H.)
$Er_2(CO_3)_3 . 5 Na_2CO_3 . 36 H_2O$ (Cl.)
$Er(SCy)_3 . 6 H_2O$ (H.)
$2 Er(SCy)_3 . 3 HgCl_2 . 12 H_2O$ (Cl.)
$KErFe . Cy_6 + x H_2O$ (H.)
$Er_2Pt_3Cy_{12} + 21 H_2O$ (H.)
$Na_6Er_4(WoO)_9$ (Högbom, Bl. [2] 42. 2)
$Er_2(N_2O_4J_2Pt)_3 . 18 H_2O$ (Nilson, B. 11. 879).

L. Haitinger.

Terbium Tr ($=Z\beta$?) und $Z\alpha$ ($=Z\gamma$?).

Ueber ältere Literatur, Vorkommen etc. vergl. bei Y, S. 1. Unter Terbinerde wird jetzt die am dunkelsten gefärbte der Yttererden verstanden, ein Gemengtheil der Erbin- und nicht der Terbinerde Mosander's. Delafontaines Philippium besteht nach Roscoe, B. **15**. 1274 aus Y und Tr. Im Jahre 1885 erhielt Lecoq de Boisbaudran (C. r. **100**. 1437; **101**. 552, 588) aus gewissen, dem Tr nahestehenden Y-Fraktionen durch Benutzung einer eigenthümlichen Anordnung (Flüss. am + Pol) ein „Fluorescenzspectrum“, das analog dem von Crookes beschriebenen „Phosphorescenzspectrum“ helle Banden zeigte. Er glaubt diese Banden zwei Körpern $Z\alpha$ und $Z\beta$ zuschreiben zu können. Weiterhin (C. r. **102**. 153) hat er Tr-Fraktionen durch vielfaches Fraktioniren mit NH_3 und K_2SO_4 weiter geschieden in eine dunklere Erde, für die der Name Terbin beibehalten wird, und in eine hellere, der ein eigenes Funkenspectrum zuzukommen scheint; er heisst sie $Z\gamma$. $Z\alpha$ und $Z\gamma$ sind wahrscheinlich identisch, andrerseits wohl $Z\beta$ und Tr (C. r. **102**. 1536; **111**. 474). Terbinerde findet sich nur wenig in den Yttererden, im Samarskit etwas reichlicher als im Gadolinit (Delafontaine, A. ch. [5] **14**. 238).

Darstellung der Terbinerde. Nach Delafontaine (l. c.): Man entfernt aus Samarskiterden die Hauptmenge der Ceriterden durch K_2SO_4, fällt dann mit Na_2SO_4 und fraktionirt die Erden dieser Fällung als Oxalate und schliesslich als Formiate. Man fraktionirt Gadoliniterden (Delafontaine, A. **134**. 99; **135**. 189) durch Oxalsäure und die später ausfallenden dunkelsten Erden durch K_2SO_4 und schliesslich durch partielle Zersetzung der Nitrate. Marignac (A. ch. [5] **14**. 247) beginnt mit der Nitratzersetzung, wobei bis zum Dickwerden der Schmelze erh. wird, und verwendet die mittleren, aber schon erbiumfreieren Fraktionen, nachdem durch K_2SO_4 Di abgeschieden, zu weiterer systematischer Trennung mit Oxalsäure und Ameisensäure. Man kann auch rasch eine terbiumreiche Lsg. erhalten, indem man den rohen K_2SO_4-Niederschlag mit einer Lsg. von K_2SO_4 extrahirt.

Die Eigenschaften der Terbiumverbindungen sind ähnlich denen der Y-Verbindungen. Die Salze sind farblos und geben, wenn ganz rein, wohl kein Absorptionsspectrum. Durch K_2SO_4 entstehen schwer lösl. Doppelsalze und wurde Tr daher häufig bei der üblichen

Abscheidung der Ceriterden mit diesen abgeschieden. Bei fraktionirten Fällungen durch Oxalsäure geht Tr in die ersten Fraktionen, desgleichen ist das Formiat unlöslicher als das des Y (Marignac, Delafontaine l. c.). AG. nach Delafontaine (A. ch. [5] **14**. 238) 147; nach Marignac (l. c.) 148,5. Das Funkenspectrum wurde untersucht von Roscoë und Schuster (B. **15**. 280). Fluorescenz der Lsgn. durch ultraviolette Strahlen, Soret (C. r. **88**. 1077).

Zα, Zβ, Zγ. Nach Lecoq de Boisbaudran (C. r. **102**. 153, 395, 483, 899) wird Zα (und das wahrscheinlich damit identische Zγ) durch NH_3 vor Zβ resp. Tr gefällt, umgekehrt durch K_2SO_4. Zα und Zβ, selbst in ganz kleiner Menge reiner Yttria oder auch anderen „Dissolvants“ zugesetzt, ertheilt diesen die Fähigkeit, ein „Phosphorescenzspectrum“ in strahlender Materie zu geben (C. r. **102**. 899, 1536; **103**. 113; auch Bl. [3] 3. 59).

Das ganz ähnliche Inversions- oder „Fluorescenzspectrum“, zu welchem etwas mehr aktive Substanz nöthig ist, wird durch die Gegenwart von Ru, Pt, Fe verdeckt (C. r. **102**. 899). Ueber die Controverse zwischen Crookes und Lecoq de Boisbaudran bezüglich der Ursachen möglicherweise durch Terbinelemente verursachter Phosphorescenz gewöhnlicher Yttria vergl. die bei Y. zitirten Abhandlungen. Funkenspectrum von Zα, C. r. **102**. 153. Verbindungen von reinem Zα und Zβ sind von Lecoq de Boisbaudran nicht beschrieben worden, doch sollen nach ihm (Bl. [3] 3. 23) Zα und Zβ sich vom Y mindestens so wie Di vom Sm und La differenziren.

Für die dunkelste seiner Terbinerden, welche auch die Fluorescenzbanden von Zβ am stärksten zeigte, Tr resp. Zβ, fand Lecoq de Boisbaudran (C. r. **102**. 395) AG. 163,1; später (C. r. **111**. 474) 159,3; für die hellste Erde Zα (Zγ) AG. 161,4.

Terbiumoxyd, Terbinerde, Terbia Tr_2O_3, dunkelorangefarbenes Pulver, entfärbt sich durch Glühen in reduzirender Atmosphäre aber ohne Gewichtsabnahme. Nach starkem Glühen erhält es seine dunkle Farbe durch Glühen in O nicht mehr zurück (Marignac l. c.). Tr_2O_3 strahlt beim Glühen rein weisses kontinuirliches Licht aus. Löst sich auch nach starkem Glühen in Säuren, macht NH_3 aus Ammoniumsalzen frei.

Terbiumhydroxyd, gallertiger Niederschlag, zieht CO_2 aus der Luft an.

Terbiumnitrat, wenig zerfliesslich, schmelzbar, gibt bei 500° basisches Salz, das auch aus Hydroxyd und ungenügender Menge HNO_3 entsteht (Delafontaine l. c.).

Terbiumsulfat $Tr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, farblose, mit Yttriumsulfat isomorphe Krystalle (Marignac l. c.).

Kaliumterbiumsulfat steht in seiner Löslichkeit zwischen den Doppelsulfaten der Cerit- und anderen Yttererden.

Terbiumformiat löst sich in 30 Thln. H_2O (Delafontaine) und kryst. mit Yttriumformiat zusammen in eigenthümlichen Formen, durch die das „Phillipium“formiat charakterisirt worden war (Roscoe, B. **15**. 1278; auch Messung).

L. Haitinger.

Gadolinium.

Gd.; AG. 156,15.

Im Jahre 1880 vermuthete Marignac (C. r. **90**. 899, A. ch. [5] **20**. 535) im Samarskit (vergl. bei Y) zwei neue Elemente Yα und Yβ. Lecoq de Boisbaudran fand 1886 das von Smith als neu beschriebene (C. r. **87**. 146) Mosandrium als aus Yα und Tr bestehend (C. r. **102**. 647) und veröffentlichte (C. r. **102**. 902) Marignac's Zustimmung, dessen Yα Gadolinium zu benennen. Crookes erhielt ebenfalls Yα aus Samarskit (C. r. **102**. 646) und schliesst aus Untersuchungen von Phosphorescenzspectren, dass Gd aus drei Komponenten bestehe (Ch. N. **54**. 39, 155, vergl. auch Proc. R. S. **40**. 502, Soc. **1889**. 275 und Lecoq de Boisbaudran, Bl. [3] **3**. 61). Marignac (l. c.) erhielt sein Yα aus den im Vergleich mit Tr und Yb in der Hitze widerstandsfähigeren Nitratfraktionen durch eine lange, sorgfältige Fraktionirung mit K_2SO_4. Es befand sich unter jenen Doppelsalzfraktionen, die in 100 bis 150 Vol. K_2SO_4-Lsg. lösl. waren. Lecoq de Boisbaudran hat dieses Präparat spectralanalytisch geprüft (C. r. **108**. 165, es bestand aus 90% reinem Gd_2O_3) und weiter gereinigt (C. r. **111**. 393). Durch fortgesetzte Fällungen mit NH_3 aus essigsaurer. Lsg., wobei auf die langsame Abscheidung der Erde aus Ammoniumacetat haltender Lsg. zu achten ist, kann man als basischere Gemengtheile Di und als weniger basische Zβ und Sm abscheiden.

Der so gereinigten Erde entspricht ein AG. 155,95 oder wahrscheinlicher 156,15 (C. r. **111**. 409).

Die Salze gleichen den Y-Salzen und geben kein Absorptionsspectrum (Marignac l. c.). Nach Lecoq de Boisbaudran erregt Gd keine Fluorescenz (vergl. Crookes l. c.), das Funkenspectrum ist von ihm beschrieben (C. r. **111**. 472).

Gadoliniumoxyd Gd_2O_3 ist fast farblos (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **111**. 394), nach Marignac (l. c.) schwach gelborange.

L. Haitinger.

Samarium.

Sm; AG. 150, W. 3.

Im Jahre 1879 fand Lecoq de Boisbaudran durch Spectraluntersuchungen in einer aus Samarskit (vergl. bei Y) dargestellten Didymerde Anzeichen eines neuen Elementes (C. r. 88. 323), das er Samarium benannte (C. r. 89. 212). Im Jahre 1881 wurde es von Delafontaine aus dessen alter Decipinerde abgeschieden (C. r. 93. 63) und ist also auch identisch mit Marignac's Yβ, dessen Absorptionsspectrum mit jenem des alten Dp übereinstimmt (C. r. 90. 899; Soret, C. r. 91. 380). Genauer wurde es untersucht von Cleve (C. r. 97. 94; Bl. 41. 352; 43. 163), der viele Verbindungen darstellte.

Nach Demarcay (C. r. 102. 1551; 104. 580) gehören die Absorptionsbanden des Sm mindestens zwei Elementen an (Sm, Sm_2), ebenso nach Krüss und Nilson (Smα und Smβ, vergl. S. 35), auch Crookes, der Sm als konstante Verunreinigung der Yttria findet (C. r. 100. 1380), hält ebenfalls Sm für komplex (C. r. 102. 1464). Bettendorff (A. 263. 172) konnte keine Anzeichen für die Spaltbarkeit von Sm finden.

Marignac (C. r. 90. 899) erhielt sein Yβ aus den in der Hitze widerstandsfähigeren Fraktionen der Nitrate von Samarskiterden durch vielfache Fraktionirung mit K_2SO_4 unter den in mehr als 2000 Thln. K_2SO_4-Lsg. lösl. Doppelsalzen und mit einem Aequiv.-G. der Erde von 115,6 in max.

Lecoq de Boisbaudran (C. r. 88. 322; 89. 212) trennte Di und Sm durch ausserordentlich oft wiederholtes Fraktioniren mit NH_3, ebenso Cleve (Bl. [2] 43. 162). — Delafontaine (C. r. 93. 63) benutzte die Natriumdoppelsulfate. — Bei der Trennung der Didymbestandtheile nach Auer v. Welsbach (M. 6. 477) geht Sm in die letzten Mutterlaugen. — Bettendorff (l. c.) stellte Samariumoxyd aus Orthiterden dar durch Abscheiden des Ce mittels Schmelzens mit KNO_3, Ausfällen mit K_2SO_4 und Trennung von La einerseits und Di andererseits durch oft wiederholte partielle Zersetzung der Nitrate, weiterfolgende Reinigung durch Ausfällen mit K_2SO_4 (langes Stehen nöthig) und oft wiederholte Fraktionirung der Nitrate mit NH_3.

Sm-Salze sind schwefel- bis topasgelb und ihre Lsgn. zeigen ein sechs Hauptbanden enthaltendes Absorptionsspectrum. Dieses wurde beschrieben von Lecoq de Boisbaudran (C. r. 88. 322; 89. 212),

Krüss (B. **20.** 2144), Bettendorff (l. c.), ferner für den ultravioletten Theil von Soret (C. r. **91.** 380) und für den infrarothen von Becquerel (C. r. **96.** 1215). Eine dünne Platte von Sulfat zeigt statt der dunkeln Banden eine grössere Anzahl feiner Linien (Bettendorff).

Auch das von glühendem Samariumoxyd emittirte Licht zeigt ein diskontinuirliches Spectrum, zeigt aber mehr helle Banden als die Salzlsgn. dunkle (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88.** 323; Bettendorff l. c.).

Funkenspectrum: Thalèn (Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1883**; P. A. [2] Beibl. **7.** 893); Bettendorff (l. c.).

Phosphorescenz in Kathodenstrahlung konnte von Bettendorff nicht beobachtet werden. Crookes (C. r. **100.** 1380, 1495) beschreibt die so erhaltenen Spectren von Gemengen der Sm-Erde und anderer Oxyde.

AG. 150,02 (Cleve, Bl. [2] **43.** 162, auch Brauner, Ch. N. **47.** 175), 150,09 (Bettendorff l. c.). Sm ähnelt in seinem chemischen Verhalten mehr dem Di als dem Y. Als Hydroxyd, bas. Nitrat, Oxalat und Sulfat fällt es bei fraktioneller Fällung vor dem Di.

Alle folgenden Verbindungen sind beschrieben von Cleve (Bl. [2] **43.** 162 in extenso Actes de la Soc. des sciences d'Upsale).

Samariumoxyd Sm_2O_3 (Bettendorff erhielt rein weisses Sm_2O_3). Leicht gelbliches, weisses Pulver. SG. 8,347. Unschmelzbar. Wird beim Glühen in H oder O nicht verändert. Llösl. in Säuren.

Samariumhydroxyd, gelatinöser Niederschlag, zieht CO_2 aus der Luft an, aber weniger rasch als Lanthan- und Didymhydroxyd.

Samariumsuperoxyd $Sm_4O_9 + xH_2O$ oder $Sm_2O_3 + 3H_2O_2$ (?). Durch H_2O_2 als gelatinöser Niederschlag analog dem Lanthansuperoxyd (Cleve, Bl. [2] **43.** 53).

Samariumchlorid $SmCl_3 + 6H_2O$, grosse, zerfliessliche Krystalle. SG. 2,383.

SmOCl. Durch Glühen von Oxyd in Cl. SG. 7,017.

$\mathbf{SmCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O}$. Rhombische Tafeln. SG. 2,742.

$\mathbf{2SmCl_3 + 2PtCl_4 + 21H_2O}$. Prismen, zerfliesslich. SG. 2,712.

Samariumbromid $SmBr_3 + 6H_2O$. Grosse Tafeln, zerfliesslich. SG. 2,971.

$\mathbf{SmBr_3 + AuBr_3 + 10H_2O}$. Dunkelbraune Tafeln. SG. 2,967.

Samariumjodat $Sm(JO_3)_3 + 6H_2O$. Durch Fällung mit HJO_3 als gelatinöser Niederschlag. Verliert 4 Mol. H_2O bei 100°.

Samariumperjodat $Sm(JO_4)_3 + 4H_2O$. Durch Fällung mit HJO_4, als amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. SG. 3,793.

Samariumfluorid $SmFl_3 + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag.

Samariumkaliumferrocyanür $SmKFe(CN)_6 + 5H_2O$, schmutzig gelber Niederschlag. Enthält bei 100° getrocknet 6 Mol. H_2O.

Samariumrhodanid $Sm(CNS)_3 + 6H_2O$, Nadeln. Zerfliesslich.

$\mathbf{Sm(CNS)_3 + 3Hg(CN)_2 + 6H_2O}$, farblose Nadeln. SG. 2,745.

Samariumplatincyanür $SmPt_3(CN)_{12} + 18H_2O$, grosse, gelbe Prismen mit blauem Reflex. SG. 2,744.

Samariumsulfit $Sm_2(SO_3)_3 + 3H_2O$. Aus Oxyd und wässeriger SO_2 und Erhitzen der Lsg. als weisses Pulver. Verliert 1 Mol. H_2O bei 100°.

Samariumsulfat $Sm_2(SO_4)_3$, gelblichweisses Pulver. SG. 3,898.

$Sm(SO_4)_3 + 8H_2O$. Durch Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher T. oder im Wasserbade. SG. 2,930.

$2Sm_2(SO_4)_3 + 9K_2SO_4 + 3H_2O$, weisses Pulver. 1 Liter einer ges. Lsg. von K_2SO_4 löst eine 0,5 Sm_2O_3 entsprechende Menge.

$Sm_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$, kryst. Pulver. 1 Liter einer ges. Lsg. von Na_2SO_4 löst eine 2,4 g Sm_2O_3 entsprechende Menge.

$Sm_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$, kryst. Pulver, SG. 2,675. Wasserfrei SG. 3,191.

Samariumnitrat $Sm(NO_3)_3 + 6H_2O$. Abgeplattete, gestreifte Prismen. SG. 2,375.

Samariumphosphat $SmPO_4$. Durch Schmelzen von Natriumphosphat und Sm_2O_3. Unlösl. in HNO_3. SG. 5,827.

$SmPO_4 + 2H_2O$. Durch Fällung als amorpher Niederschlag.

$SmHP_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Aus Pyrophosphorsäure und Sm_2O_3. Harte, kryst. Krusten.

$Sm_2O_3(P_2O_5)_5$. Durch Schmelzen von Metaphosphorsäure mit Sm_2O_3. Glänzendes, mikrokryst. Pulver, unlösl. in kochender HNO_3. SG. 3,487.

Samariumkarbonat $Sm_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, aus Hydrat und CO_2. Aus Nadeln bestehendes Pulver, verliert bei 100° 1 Mol. H_2O.

$Sm_2(CO_3)_3 + K_2CO_3 + 6H_2O$. Durch Fällung mit einem Ueberschuss von $KHCO_3$. Nädelchen.

$Sm_2(CO_3) + Na_2CO_3 + 8H_2O$, kryst. Niederschlag.

$Sm_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$, körniges Pulver.

Samariumborat $SmBO_3$. Durch Schmelzen von Sm_2O_3 mit Borax und Extraktion mit H_2O. SG. 6,048.

Samariumkaliumchromat $SmK(CrO_4)_2 + 3H_2O$, voluminöser, bald kryst. werdender Niederschlag, verliert sein H_2O bei 100°.

Samariummolybdat $Sm_2(MoO_4)_3$. Durch Schmelzen von Molybdänsäure mit Sm_2O_3 und NaCl. Kleine rhombische Prismen. SG. 5,95.

$SmNa(MoO_4)_2$, Nädelchen. SG. 5,265.

Samariumwolframat $Sm_2O_3 . 12WO_3 + 35H_2O$, aus Bariumwolframat und Sulfat. Rhombische Krystalle. SG. 3,994. Llösl. in H_2O.

$Na_6Sm_3(WoO_4)_3$, quadratische Krystalle (Högbom, Bl. [2] 42. 2).

L. Haitinger.

Decipium.

Dp; AG. ca. 171, W. 3.

Im Jahre 1878 isolirte Delafontaine aus dem Samarskit von Nordkarolina (vergl. bei Y) eine neue, zwischen den Cerit- und Ytteriterden stehende Erde mit dem Aequiv.-G. 122, die er Decipinerde nannte (C. r. 87. 632). Diese gab ein Absorptionsspectrum, welches aber von einem Gehalte an der später abgeschiedenen Samaria stammte (C. r. **93**. 63). Auch aus dem Sipylit von Amherst erhielt er etwas Dp; im Gadolinit scheint es zu fehlen.

Das Kaliumdoppelsulfat ist in K_2SO_4-Lsg. unlösl. und wird vom Terbiumsalz durch wiederholte Fällungen mit K_2SO_4 annähernd getrennt. Vom Didym wird es durch fraktionelle Fällung des Sulfates mit Alkohol geschieden, wobei Decipiumsulfat zuerst ausfällt, oder auch durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Sulfatlsg. Sm gibt mit Na_2SO_4 ein schwerer lösl. Doppelsalz. Die letzte Reinigung erfolgt durch fraktionelle Fällung mit NH_3 oder partielle Zersetzung der Nitrate (Delafontaine (Arch. Sc. phys. [3] 3. 250, auch J. **1880**. 298). Dp hat das AG. ca. 171, seine Salze geben kein Absorptionsspectrum (Delafontaine, C. r. **93**. 63). Die Salze sind von Delafontaine (l. c.) beschrieben.

Decipiumoxyd, Decipinerde Dp_2O_3. Durch starkes Glühen des Sulfates. Weiss, llösl. in Säuren. Das Hydroxyd ist ein gallertiger, in überschüssigem KOH unlösl. Niederschlag.

Decipiumjodat $Dp(JO_3)_3 + H_2O$, volumin. weisser Niederschlag, kaum lösl. in H_2O.

Decipiumsulfat $Dp_2(SO_4)_3 + 9H_2O$. Durch Fällung der Lsg. mit Alk. Farblose, prismatische Krystalle. $Dp_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, kryst. beim Verdunsten der Lsg. unter 35°.

Decipiumformiat $Dp(CHO_2)_3$, weises Pulver, lösl. in 2 bis 3 Thln. H_2O. **Acetat** $Dp(C_2H_3O_2)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$, durchsichtige Prismen; **Oxalat** $Dp_2(C_2O_4)_3 + 12H_2O$.

L. Haitinger.

Ytterbium.

Yb; AG. 172,6, W. 3.

Im Jahre 1878 konstatirte Marignac (C. r. **87**. 578) in einer aus Gadolinit (vergl. bei Y) erhaltenen Erde die Gegenwart einer neuen Erde, der Ytterbinerde. Delafontaine (C. r. **87**. 933) fand sie auch im Sipylit von Amherst (Virg.), und auch Cleve (C. r. **87**. 933) bestätigte Marignac's Resultate. Nilson (B. **12**. 550; **13**. 1433) beschrieb die Darstellung derselben aus dem relativ etwas grössere Mengen davon enthaltenden Euxenit (vergl. S. 3) und ihre Scheidung von dem von ihm entdeckten Scandium. Nach Nilson (l. c.) und Cleve (C. r. **91**. 381) besteht das alte Er zum grösseren Theile aus Yb. Marignac (l. c.) unterwarf die Nitrate der rohen Gadoliniterden system. Fraktionirung durch Erhitzen bis zur beginnenden Dickflüssigkeit etc., bis eine Erde mit dem Aequiv. G. 131 (YbO) vorlag. — Nilson (B. **13**. 1430) befolgte im Wesentlichen dieselbe Methode und erhielt durch jeweilige Verarbeitung der zuerst abgeschiedenen Fraktionen nach 68 Zersetzungsreihen Fraktionen, die nur mehr Sc und Yb neben etwas Pt (aus den Gefässen) enthielten. Nach Entfernung des Pt durch H_2S wurden Sc und Yb ebenfalls durch Erhitzen der Nitrate getrennt, wobei Sc sich vor dem Yb abscheidet. Nach Auer v. Welsbach (M. **4**. 630) trennt man Yb und Sc vom Er, indem man die ziemlich konz. Nitratlsg. (ähnlich wie S. 5 beschrieben) durch Zusatz von Oxyden basisch macht, nun aber vorsichtig mit H_2O verdünnt, bis bei nachfolgendem Erhitzen bis nahe zum Kochen Trübung eintritt. Yb und Sc gehen in den Niederschlag und können nach wenigen Reihen völlig abgeschieden werden.

Yb hat, da Sc nicht zu den Ytteriterden gezählt wird, unter diesen die geringste Basicität und scheidet sich demnach beim Erhitzen der Nitrate zuerst und noch vor dem Er ab. — Das Kaliumdoppelsulfat ist llösl. auch in Lsg. von K_2SO_4, das Oxalat ein weisser, mikrokryst. Niederschlag in H_2O und verd. Säure fast ganz unlösl., das Formiat $Yt(HCOO)_3 + 4H_2O$ in weniger als dem gleichen Gewichte H_2O lösl. Die Salze sind farblos, zeigen kein Absorptionsspectrum. — Fluorescenz der Salzlsgn. durch ultraviolette Strahlen Soret (C. r. **98**. 1077). — Funkenspectrum Lecoq de Boisbaudran (C. r. **88**. 1342), Thalèn (C. r. **91**. 326), Auer v. Welsbach (M. **5**. 1). Das dem alten Er zugeschriebene Spectrum ist vorwiegend durch Yb veranlasst (Thalèn l. c.).

AG. 172,6 (Meyer-Seubert nach Marignac); 173,01 nach Nilson (B. **13.** 1433).

Ytterbiumoxyd, Ytterbinerde, Ytterbia. Yb_2O_3; 100 Thle. enthalten 87,82 Yb, 12,18 O. Durch heftiges Glühen des Sulfates oder Hydrates als weisses Pulver (aus Hydrat als kompakte Masse), feuerbeständig, SG. 9,175, spez. Wärme 0,0646, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. **13.** 1459), löst sich in Säuren in der Kälte langsam, beim Sieden leicht (Marignac, Nilson).

Ytterbiumhydroxyd. Durch Fällung mit NH_3, gallertig, zieht CO_2 aus der Luft an, llösl. in Säuren, löst sich in KOH und Cl (Marignac).

Ytterbiumsulfat $Yb_2(SO_4)_3$; 100 Thle. enthalten 62,13 Yb_2O_3 und 37,87 SO_3. Aus Nitratlsg. und H_2SO_4 durch Erhitzen und Abrauchen der H_2SO_4. Weisses Pulver oder opake Pseudomorphosen des wasserhaltigen Salzes (Nilson l. c.), SG. 3,793, spez. Wärme 0,1039 (Nilson und Pettersson l. c.), hygroskopisch, llösl. in H_2O, wenn die Bildung von wasserhaltigem Salz vermieden wird.

$Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Durch Eindampfen im Wasserbad. Grosse, klare, luftbeständige Säulen, ähnlich dem Yttriumsulfat (Nilson l. c.). SG. 3,286, spez. Wärme 0,1788 (Nilson, Pettersson l. c.). Ist bei 120° noch nicht wasserfrei (Nilson).

Ytterbiumnitrat. Aus sehr konz. Lsg. in grossen, wasserhellen Säulen mit Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser, das es bei höherer T. verliert, wird dann basisch, bleibt aber Anfangs noch lösl. in H_2O (Nilson).

Die von Höglund als Erbinverbindungen beschriebenen, vorwiegend Yb enthaltenden Salze sind bei Er erwähnt.

L. Haitinger.

Bor.

Boracium.

B; AG. 10,9, MG. 21,8, W. 3.

Geschichtliches. Borax wird schon von Geber erwähnt, Homberg schied zuerst 1702 daraus Borsäure ab und nannte sie Sedativsalz (Cr. A. **2**. 265); Baron wies 1747 nach, dass der Borax eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron ist, und 1808 stellten Gay-Lussac und Thénard (Recherches physico-chimiques **1**. 276; Gilb **30**. 363) aus Borsäureanhydrid reines B dar; gleichzeitig schied Davy (Gilb **35**. 440) das B elektrolytisch aus Borsäure ab. Berzelius (P. A. **2**. 113) erhielt 1824 amorphes B durch Reduktion von Borfluorkalium mittelst K, Wöhler und Claire-Deville (A. **101**. 113, 347; **103**. 347; **105**. 67; **141**. 268; A. ch. [3] **52**. 63) stellten 1856 amorphes und kryst. B dar. Hierbei gewonnene undurchsichtige Krystalle, welche sich später als Boraluminium erwiesen, hielten sie anfänglich für eine dritte Modifikation des B.

Vorkommen. B kommt in der Natur nur in Verbindungen mit O als Borsäure vor. Wiewohl sehr verbreitet, findet es sich doch meist nur in geringeren Mengen: z. B.: im Meerwasser (G. Bischof, Lehrbuch der Geol. Bonn 1868, **2**. 277; Nöllner, J. pr. **102**. 463), von dem 1000 l nach Dieulafait (A. ch. [5] **12**. 318) das Aequivalent von 0,20 g B an Borsäure enthalten; im Eisenerze vom Lake superior (Egleston, J. ch. techn. **1878**. 13); in der Asche von Fucus vesiculosus (Forchhammer, Philos. Transact. **155**. 203); in der Asche der Samen von Maesa picta (Wittstein und Apoiger, A. **103**. 362), in Obstfrüchten, weniger in Beerenfrüchten (W. J. **1890**. 972), in Kalifornischen Weinen (Crampton, B. **22**. 1072). An Bormineralien kennt man: Boracit $Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$ mit 62,5 B_2O_3 (regul. tetraëdrisch); Tinkal (Borax) $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ mit 36,7 B_2O_3 (monoklin) (Sackville, Z. **1885**. 341; Robottom l. c. **1876**. 517; Durand l. c. **1878**. 418); Boronatrocalcit (Ulexit) $Ca_2B_6O_{11}$, $Na_2B_4O_7 + 18H_2O$ mit 45,6 B_2O_3; Borocalcit (Tiza, Hayesin) $CaB_4O_7 + 6H_2O$; Hydroborocalcit $Ca(BO_2)_2 + 2HBO_2$; Pandermit $Ca_2B_6O_{11} + 3H_2O$; Pinnoit $MgB_2O_4 + 3H_2O$; Hydroboracit $CaMgB_6O_{11} + 6H_2O$ (Stassfurt) (Wittgen, B. **14**. 2134; F. Bischoff, Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1864); Larderellit $(NH_4)_2B_8O_{13} + 4H_2O$; Sassolin H_3BO_3 (triklin). Borsäure

ist auch ein Bestandtheil der Turmaline, des Datoliths, Botryoliths und Axinits. In den vulkanischen Gegenden Toscanas, der liparischen Inseln, namentlich Volcanos entströmen borsäurehaltige Wasserdämpfe (Soffioni) dem Boden und bilden Sümpfe und Teiche (Lagunen). Manche Seen in Asien und Amerika enthalten Borax gelöst.

Darstellung. a) Amorphes B: Man bringt ein Gemisch von 100 g geschmolzener und grob gepulverter Borsäure mit 60 g Na in einen glühenden gusseisernen Tiegel, fügt schnell 40 bis 50 g wasserfreies Kochsalz hinzu und bedeckt den Tiegel. Es tritt anfangs eine heftige Reaktion ein, nach welcher man die flüssige Masse nach starkem Umrühren in ein Gefäss giesst, welches mit HCl angesäuertes H_2O enthält. Die Salze und überschüssige Borsäure lösen sich leicht auf, das amorphe B filtr. man ab und trocknet auf einem porösen Steine bei gewöhnlicher T., um eine Entzündung zu vermeiden (Wöhler und St. Claire-Deville l. c.). Durch Zersetzen des Borchlorids bei Rothglut durch H (Dumas, A. ch. **31**. 376); durch Reduktion von entwässertem Borax beim Schmelzen mit amorphem P (Dragendorf, Ch. C. **1861**. 865); durch Reduktion von $KBFl_4$ oder $NaBFl_4$ mit Mg (Wöhler und Deville, A. [3] **52**. 62; Geuther, Jen. Z. **2**. 209; J. **1865**. 126); durch Reduktion von B_2O_3 mit Mg (Jones, Soc. **35**. 42; Phipson, Soc. Proc. XIII. 217; J. **1864**. 192; Gattermann, B. **22**. 195; Cl. Winkler, B. **23**. 772). 3,5 g Borsäure und 11 g $CaFl_2$ werden mit konz. H_2SO_4 behandelt, das entwickelte BFl_3 wird in einem Rohr mit K erw. (Rawson, Ch. N. **58**. 283). Nach W. Hampe (Ch. Z. **1888**. XII, 84) wird durch geschmolzenen Borax der elektrische Strom geleitet, wobei am —Pol Na und sekundär durch dasselbe B abgeschieden wird.

b) Krystallisirtes B. Man schmilzt in einem Kohlentiegel 80 g Al in grossen Stücken und 100 g geschmolzene und zerkleinerte Borsäure. Den Kohlentiegel stellt man in einen Graphittiegel, füllt den Zwischenraum mit Kohle aus und erh. dann fünf Stunden lang so stark wie möglich. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man zwei getrennte Schichten, eine glasige, aus Borsäure und Thonerde bestehend, und eine eisengraue, metallartige, welche mit kleinen Borkrystallen besetzt ist. Die letztere behandelt man zur Lsg. des Al mit heisser Natronlauge, erh. den Rückstand mit HCl und digerirt dann mit HFl und HNO_3, um Si zu entfernen. Das so erhaltene B enthält noch Thonerdeblättchen, die man mechanisch durch Auslesen entfernen muss (Wöhler und Deville l. c.).

Zur Umwandlung von amorphem B in kryst. füllt man einen hessischen Tiegel mit amorphem B, bohrt bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch aus und steckt in dieses eine ca. 4 bis 6 g schwere Stange von Al. Der Tiegel wird dann bedeckt, in einen grösseren gestellt und der Zwischenraum mit ausgeglühtem Kohlenpulver gefüllt. Hierauf erh. man 1,5 bis 2 Stunden bis zum Schmelzpunkt des Ni und löst nun das Metall in HCl, wobei die Krystalle zum Vorschein kommen. Dieses B enthält immer Krystalle von Boraluminium, die sich jedoch leicht abschlämmen lassen (Wöhler und Deville, A. **105**. 67).

2 Thle. geschmolzener und gepulverter Borax werden mit 1 Thl. Mg im hessischen Tiegel geschmolzen, die Schmelze wird mit heissem

H_2O ausgelaugt, der Rückstand mit konz. HCl gekocht, um Mg zu entfernen. Die aus B, BN und Mg-Verbindungen bestehende Masse liefert bei nochmaligem Schmelzen mit Mg im Kohlentiegel graphitartiges B in sechsseitigen Tafeln (Gattermann, B. **22**. 195; vergl. Cl. Winkler, B. **23**. 772).

Eigenschaften. a) Amorphes B ist ein braunschwarzes, fein vertheiltes, geruch- und geschmackloses Pulver. SG. grösser als 1,8. Leitet die Elektricität nicht. Spez. Wärme nach Kopp 0,255. Etwas lösl. in H_2O; die Lsg. ist gelb und hinterlässt das B beim Verdampfen als einen gelblichgrünen Ueberzug, nach Reinitzer (A. W. **82**. 736) ist der lösl. Theil Borwasserstoff (s. d.). Säuren und Salze scheiden B aus der Lsg. ab. In Alk. und Ae. unlösl. Emissionsspectrum 2496,2; 2497; 3450,1 (Hartley, Tr. **175**. 49). In O oder atmosphärischer Luft erh. verbrennt es mit lebhafter Lichterscheinung unter Funkensprühen. Entzündet man ein Filter, auf dem B getrocknet ist, so verbrennt dieses mit starkem Glanze. HNO_3, Königswasser und erwärmte konz. H_2SO_4 oxydiren amorphes B zu Borsäure. Ebenso wirken beim Schmelzen P_2O_5 (unter Abscheidung von P), KOH und K_2CO_3 (unter Abscheidung von C). Wasserdampf oxydirt B bei Glühhitze. B verbindet sich mit S, Cl, Br, N und Metallen. Es zersetzt bei Glühhitze H_2S und HCl, indem Schwefelbor resp. Chlorbor entstehen; mit NH_3 bildet es Stickstoffbor. Beim Erhitzen von amorphem B im luftleeren Raume oder in H wird es dunkler, härter, dichter und unlösl. in H_2O. Schmilzt zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsenelementen. Verbindet sich amorphes B mit O, so werden nach L. Troost und P. Hautefeuille (C. r. **70**. 185, 252; A. ch. [5] **9**. 70) für 1 g B 14420, für 1 At. 158600 cal., bei Verbindung mit Cl für 1 g 9455, für 1 At. 104000 cal. entwickelt.

b) Krystallisirtes B kommt in zwei Varietäten vor. Es bildet einestheils metallglänzende Blättchen von Diamantglanz, ist schwarz, undurchsichtig, in dünnen Blättchen der Krystalle dunkelroth. Die Krystalle laufen bei starkem Erhitzen an der Luft blau an wie Stahl. Von HCl und KOH werden sie nicht angegriffen, von kochender konz. H_2SO_4 nur bei längerer Einwirkung. In konz. heisser HNO_3 allmählich lösl. (Hampe). Geschmolzenes KOH oder Bleichromat oxydirt es unter Feuererscheinung. Geschmolzenes KNO_3 greift es nicht an, jedoch Kaliumbisulfat. In Cl geglüht, entsteht Chlorbor. Mit Pt geben die Krystalle schon in der Löthrohrflamme eine leicht schmelzbare Legirung. Härte 9 bis 10. SG. nach Hampe 2,5345 (bei H_2O von 17,2°). Spez. Wärme nach Kopp 0,225 bis 0,262 (Regnault). Nach Wöhler und Deville gehören die Krystalle dem quadratischen System an, nach v. Groddeck (A. **138**. 83) sind sie monoklin. Wöhler und Deville fanden in den Borkrystallen 2,4% C neben 97,6% B. Hampe konnte keinen C darin nachweisen, fand jedoch 17% Al. Nach Joly (C. r. **97**. 456) hat Hampe zu niedere T. angewandt. Die betreffenden Borkrystalle können aus Hampe's grossen schwarzen Krystallen von $AlBr_{12}$ durch Behandeln mit kochender HNO_3, welche letztgenannte Verbindung löst, gewonnen werden.

Eine zweite Varietät bildet nach Wöhler und Deville farb-

lose bis hellgelbe Krystalle, welche zu sägeartigen, gezackten Prismen aneinander gereiht sind, oder kleine, achtseitige Prismen, an den Enden durch Octaëder begrenzt (Bordiamanten). Quadratisch (Sartorius v. Waltershausen, J. **1857**. 90). SG. nach Hampe 2,615. Die Krystalle sind doppelbrechend und besitzen nach Hampe die Zusammensetzung $C_2B_{12} + 3AlB_{12}$. Die Härte ist etwas geringer als die der vorigen Modifikation.

Wöhler und Deville beschreiben noch eine dritte Abart des kryst. B, welche härter ist als Diamant und entsteht, wenn man wiederholt überschüssige Borsäure auf Al wirken lässt, und zwar bei einer T., bei welcher die Borsäure sich verflüchtigt.

Atomgewicht. Nach Berzelius aus dem Wassergehalt des Borax bestimmt (P. A. 2. 129; 8. 19) 11,04, Laurent (C. r. **29**. 5; J. **1849**. 226) 10,94, Dumas, 10,97 (Arch. [3] 55. 180; J. **1859**. 4), Deville durch Analyse von Chlorbor 11,05 und 10,55, von Brombor 10,97, nach Seubert und Meyer 10,9.

Werthigkeit. B fungirt als dreiwerthiges Element. Es bildet mit Cl die Verbindung BCl_3, mit der Hydroxylgruppe $Br(OH)_3$. 2 At. B vereinigen sich mit je 3 At. zweiwerthiger Elemente in der Weise, dass je eines der drei zweiwerthigen Elemente dazu dient, durch seine zwei Verwandtschaftseinheiten die beiden B-At. im Mol. zusammenzuhalten: $O<\begin{matrix}B=O\\B=O\end{matrix}$ Borsäure- oder besser Diborsäureanhydrid. Mit dreiwerthigen Elementen verbindet sich B Atom für Atom: $B\equiv N$, wenn N als dreiwerthig betrachtet wird.

Erkennung. Charakteristisch für die Borsäureverbindungen ist die Grünfärbung der Flamme. Um die Färbung zu erhalten, muss man die Borsäure durch eine stärkere Säure (H_2SO_4) erst frei machen, Cusalze müssen vorher entfernt sein. Die Borsäure reagirt auf Curcumapapier wie die Alkalien, dasselbe braun färbend.

Bor und Wasserstoff.

Borwasserstoff.

Borhydrid.

Soll nach Davy bei der Zersetzung von Borkalium mit H_2O entstehen, Wöhler und Deville (A. ch. [3] **52**. 88; A. **105**. 69) konnten unter den Umständen, unter denen Siliciumwasserstoff entsteht, keinen Borwasserstoff erhalten; ebenso gelang es Geuther nicht, die dazu nöthigen Legirungen von B und Mg zu erhalten (Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 2. 209). Gustavson (W. J. [2] 6. 521) erhielt beim Erhitzen von Natriumamalgam mit Chlorbor auf 150° nur B und freien H. Reinitzer (A. W. 82. 736) untersuchte die dunkelgelbe Lsg., welche beim Auswaschen des durch K aus Borsäure oder Borfluor-

kalium erhaltenen B entsteht. Aus der eingedampften Lsg. fällt $CaCl_2$ einen grünlichbraunen Schlamm, der nach dem Auswaschen mit Alk. und Trocknen über H_2SO_4 ein grünlichschwarzes Pulver mit 2,67% H bildet. Dies erglüht beim Erhitzen in einer Glasröhre und entwickelt ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Jones und Taylor (J. chem. soc. 35. 41; 39. 213) bereiteten Bormagnesium Mg_3B_2 durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit überschüssigem Mg, durch Erhitzen von amorphem B mit Mg in H oder aus Borchloriddampf und Mg. Dies Bormagnesium entwickelt mit HCl gasförmigen Borwasserstoff mit viel H. Farbloses Gas, wahrscheinlich BH_3, riecht sehr unangenehm, verbrennt mit glänzend grüner Flamme zu B_2O_3 und H_2O, scheidet im glühenden Rohre und an Porzellanscherben, die man in die Flamme hält, amorphes B ab, gibt mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag, der Ag und B enthält und mit heissem H_2O Borwasserstoff entwickelt. Borwasserstoff ertheilt auch dem H_2O, mit welchem er in Berührung kommt, seinen Geruch, scheint mit NH_3 eine Verbindung einzugehen, wird von $KMnO_4$ zu Borsäure oxydirt. Gattermann (B. 22. 195) und Winkler (B. 23. 772) beschreiben einen festen, amorphen Borwasserstoff B_8H, der Uebermangansäure reduzirt, Au, Pt, Hg, Cu etc. aus ihren Lsgn. metallisch fällt und sich schon in schwacher Glühhitze zersetzt.

Bor und Sauerstoff.

Bortrioxyd.

Boroxyd, Borsäureanhydrid.

B_2O_3; 100 Thle. enthalten 31,43 B, 68,57 O.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Verbrennen des B in reinem O oder durch starkes Glühen der Borsäure. Durch Oxydation von B mit HNO_3.

Eigenschaften. Spröde, glasartige Masse, SG. bei 4° 1,83 (Royer und Dumas), 1,75 bis 1,83 (Playfair und Joule, Soc. Mem. 3. 57). Nach Ditte SG. bei 0° 1,8766, bei 12° 1,8476, bei 80° 1,6988. Spez. Wärme zwischen 16 und 98° 0,2374 (Regnault, A. ch. [3] **1**. 129), Bildungswärme aus B und O nach L. Troost und P. Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 70) 317200 cal. pro Mol. S. 577° (Carnelley, Soc. 33. 278). Das nach dem Schmelzen erstarrte B_2O_3 erhält zahlreiche Sprünge, deren Bildung von Lichtentwickelung begleitet ist (Dumas, A. ch. 32. 335). B_2O_3 ist nur bei sehr hoher T. flüchtig; nach Wöhler und Deville verdampft es bei Nickelschmelzhitze, nach Ebelmen (A. ch. [3] 22. 211) vollständig in der stärksten Hitze des Porzellanofens. Schmeckt schwach bitter. Hygroskopisch, beim Lösen in H_2O zeigt sich nach Ditte (C. r. 85. 1069) starke Temperaturerhöhung, oft bis zum Sieden des H_2O: $B_2O_3, H_2O = 6208$ cal. Treibt in der Glühhitze die meisten Säuren aus, zersetzt z. B. Karbonate,

Nitrate, Sulfate, und löst die meisten Metalloxyde, vielfach unter Bildung gefärbter Gläser. B_2O_3 leitet die Elektrizität nicht, selbst nicht den Strom von 950 Elementen (Lapschin und Tichanowitsch, N. Petersb. Akad. Bl. 4. 81). Wird durch K, Na, Al, Mg reduzirt, nicht durch P, durch Kohle in sehr hoher T. nur bei Gegenwart von N, H, Cl, Br oder CS_2; hierbei entstehen BN, BCl_3, BBr_3, B_2S_3, durch PCl_5 entsteht bei 150° Borchlorid und P_2O_5, durch P_2O_5 entsteht BPO_4. B_2O_3 scheint sich gewissen Säuren gegenüber wie eine schwache Base zu verhalten. Vergl. Borschwefelsäure, Borphosphorsäure und Borwolframsäure. In HFl löst sich B_2O_3 zu $B_2O_3.6HFl.H_2O = H_2B_2O_4.6HFl$ (s. Fluorborsäure).

Borsäuren.

Von B_2O_3 leiten sich theoretisch drei Hydroxylsäuren ab: $B_2O_2(OH)_2 = BO(OH)$ Metaborsäure; $B_2O(OH)_2$ und $B_2(OH)_6 = B(OH)_3$ Orthoborsäure. Von diesen Säuren ist nur die erste und dritte bekannt. Es existirt eine ganze Reihe von verschiedenen Borsäuren, die sich jedoch alle auf die gewöhnliche dreibasische Säure zurückführen lassen. Sie gehen aus dieser dadurch hervor, dass je 2, 3, 4 oder mehrere Mol. derselben sich zu Kondensationsprodukten vereinen, und dass aus zwei Mol. je eine Hydroxylgruppe ausscheidet, indem das eine O-At. H_2O bildet und das andere die Mol. bindet. Man unterscheidet so Mono-, Di-, Tri- und Tetraborsäure (Pyroborsäure). Die meisten dieser Säuren sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber ihre Salze. Berzelius beschrieb eine Säure $H_6B_4O_9$.

Orthoborsäure.

Borsäure, Boraxsäure.

H_3BO_3; Konstitutionsformel $B\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$; MG. 72,74; 100 Thle. enthalten 4,84 H, 17,74 B, 77,42 O.

Geschichtliches. Borsäure wurde 1702 von Homberg aus Borax abgeschieden und als Sal sedativum arzneilich benutzt. Baron erkannte 1742 den Borax als eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron.

Vorkommen s. oben bei Bor.

Technische Darstellung. Man löst 3 Thle. kryst. Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$) in 12 Thln. heissem H_2O und setzt HCl hinzu, bis Lackmuspapier die hellrothe Färbung zeigt. Nach dem Erkalten schiesst die Säure in kleinen, schuppigen Krystallen an, die man mit H_2O wäscht und aus heissem H_2O umkryst. Die Krystalle schliessen gewöhnlich etwas HCl ein, wovon man sie durch Erhitzen

bis auf 120° befreit. Bei Anwendung von H_2SO_4 lässt sich diese durch Schmelzen bei Rothglühhitze entfernen.

Die in Europa verbrauchte H_3BO_3 stammt bis auf geringe Mengen, die in Stassfurt aus Boracit dargestellt werden, aus den Soffionen Toscanas. H_3BO_3 entströmt hier dem Boden mit Wasserdämpfen (die auch Ammoniumsalze enthalten und denen H_2S und Methan beigemengt sind). Man legt zur Gewinnung über den Spalten wasserdichte Bassins (Lagunen) an und leitet in das am höchsten liegende aus einer benachbarten Quelle H_2O. Nachdem die Flüss. 24 Stunden in der ersten Lagune gestanden hat, lässt man sie in die tieferliegende fliessen und ergänzt in der ersteren das H_2O. Auf dieselbe Weise durchfliesst die Flüss. alle Lagunen, bereichert sich stetig an H_3BO_3 und sammelt sich schliesslich zur Klärung in einer Zisterne. Kurtz (D. **212**. 500) sand in 1 l Lagunenwasser:

	Gesammtrückstand	B_2O_3	$(NH_4)_2SO_4$
Castelnuovo	8,565 g	4,154 g	1,695 g
Larderello	6,720 „	4,032 „	0,760 „
Monterotondo, höchst gelegene Lagune	2,005 „	1,100 „	0,253 „
„ tiefst „ „	22,575 „	19,300 „	0,587 „

Zur Konzentration der Lsgn. benutzte man früher ein System von 16 in zwei Reihen von je 8 Stück terrassenförmig aufgestellten Bleipfannen, welche auf hölzernen Trägern so aufgestellt waren, dass ihr Boden die Decke eines sich unter dem ganzen System hinziehenden, in Cement gemauerten Kanals bildete. Unter die tiefste Pfanne jedes Systems wurde der Dampf einer Soffione geleitet, der seine Wärme an die Pfannen abgab. Jetzt wendet man eine ungefähr 100 m lange schiefe Ebene von wellenförmigen Bleiplatten an, über welche die Flüss. langsam fliesst und deren untere Seite von Fumaroldämpfen bestrichen wird. Es setzen sich beim Verdampfen Calcium-, Magnesium- und Ammoniumsulfat ab. Die aus der hinreichend konz. Flüss. auskryst. Säure wird in Körbe zum Abtropfen und dann in einen warmen Raum zum Trocknen gebracht; sie enthält nach Payen ca. 74 bis 84% H_3BO_3. Die rohe Borsäure enthält nach Wittstein:

Kryst. Borsäure	76,494
Wasser	6,557
Schwefelsäure	1,322
Kieselsäure	1,200
Schwefelsaures Ammonium . . .	8,508
„ Manganoxyd . .	Spuren
„ Magnesium . . .	2,632
„ Calcium	1,018
„ Natrium	0,917
„ Kalium	0,369
„ Eisenoxyd . . .	0,365
„ Thonerde . . .	0,320
Chlorammonium	0,298
Organische Substanzen	Spuren.

Siehe auch Payen (A. ch. **76**. 247), Erdmann (J. pr. **13**. 72), Wittstein (Repert. **72**. 175), Vohl (D. **182**. 173), Bowring (N. Ed. Ph. J. **28**. 85), Thomson (Repert. **68**. 382), Gilbert (D. **259**. 383).

Lunge (D. **181**. 370) zersetzt fein gepulverten Borocalcit mit H_2O und HCl und lässt die heiss geklärte Flüss., kryst. Bei 40% Borsäuregehalt des Minerals nimmt man auf 100 Thle. Mineral etwa 66 Thle. käuflicher HCl. Die Mutterlaugen, welche überflüssige HCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und NaCl enthalten, werden auf einer Centrifuge entfernt. In Nevada verdampft man den Boronatrocalcit in einer Bleipfanne mit H_2SO_4 zu einem steifen Brei und behandelt die Masse in einem gusseisernen Cylinder bei Rothglut mit überhitztem Wasserdampf, wobei die Säure sublimirt und sich in einer mit Blei ausgelegten Kammer kryst. absetzt (Gutzkow, Z. **1874**. 457). Nach Hobson (l. c. **1884**. 422) wird der Boronatrocalcit mit H_2O gekocht und allmählich H_2SO_4 hinzugesetzt.

Aus Stassfurtit wird H_3BO_3 in analoger Weise dargestellt. Man nimmt auf 100 kg Mineral 150 kg HCl vom SG. 1,175 und 350 l H_2O (Filsinger, l. c. **1879**. 351; Krause, l. c. **1876**. 516).

Eigenschaften. Farblose Krystalle, nach Miller (P. **23**. 558) triklinisch, nach Kenngott (A. W. **12**. 26) monoklinisch. SG. nach Kirwan 1,479, nach Stolba (J. pr. **90**. 457) bei 15° 1,434; nach Ditte (A. ch. [5] **13**. 67) bei

0°	1,5463	60°	1,4165
12°	1,5172	80°	1,3828
14°	1,5128		

Ausdehnungskoeffizient zwischen 12 und 60° und zwischen 12 und 80°:

$$\triangle_{12}\ 60 = 0,0015429 \qquad \triangle_{12}\ 80 = 0,0014785$$

S. 184 bis 186° (Carnelley, Soc. **33**. 275). Lösl. bei 15° im 25,6fachen Gewicht H_2O, bei 100° im 2,9fachen. Es kryst. daher die grösste Menge aus, wenn eine heiss ges. Lsg. erkaltet. Nach Ditte (C. r. **85**. 1069) löst 1 l H_2O bei

	H_3BO_3	B_2O_3		H_3BO_3	B_2O_3
0°	19,47	11,00	62°	114,16	64,50
12°	29,20	16,50	80°	168,15	95,00
20°	39,92	22,49	102°	291,16	164,50
40°	69,91	39,50			

Nach Brandes und Firnhaber (A. P. **7**. 50; C. r. **85**. 1069) lösen sich in 100 Thln. H_2O

bei 19°	3,90	Thle. H_3BO_3		bei 62,5°	16,34	Thle. H_3BO_3
„ 25°	6,72	„ „		„ 75°	21,15	„ „
„ 375	7,90	„ „		„ 87,5°	28,17	„ „
„ 50°	9,84	„ „		„ 100°	33,67	„ „

SG. der bei 8° ges. Lsg. 1,014 (Anthon), bei 15° nach Stolba (J. pr. 9. 457) 1,0248. Bei der Lsg. absorbirt 1 Mol. nach Ditte 3187 cal., um eine ziemlich ges. Lsg. zu geben. Dieselbe, wiederholt mit H_2O zusammengebracht, absorbirt nur noch 241 cal. Lösungswärme $H_3BO_3.H_2O = -5395,0$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 196). In HCl leichter lösl. als in H_2O, ebenso in heissem Alk.; letztere Lsg. brennt mit schön grüner Flamme; ätherische Oele lösen

H_3BO_3 in beträchtlicher Menge (Rose, P. A. **80.** 262), Aethyläther löst nur Spuren. Auch die meisten Alkohole und Kohlenwasserstoffe lösen H_3BO_3. 100 Thle. Glycerin (SG. 1,26 bei 15°) lösen bei

0°	20	30°	33	60°	50	90°	67
10°	24	40°	38	70°	56	100°	73
20°	28	50°	44	80°	61		

Thle. H_3BO_3 (Hooper, Ph. J. Tr. [3] **13.** 258).

Borsäurelsg. reagirt schwach auf Lackmus, färbt Curcumapapier rothbraun und dann auf Zusatz von einem Tropfen NH_3 violett.

H_3BO_3 ist flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen, die Verflüchtigung ist am grössten bei Verdampfung des Hydratwassers. Dieses nimmt 10 bis 15% B_2O_3 mit sich. Leitet man Wasserdampf bei 110° über H_3BO_3, so bilden sich im kälteren Theil des Apparates Krystalle von H_3BO_3, bei 150° entstehen Krystalle von HBO_2 (Tschijewsky, Bl. [2] **42.** 324).

H_3BO_3 verliert bei 70° noch kein H_2O, bei 100° entsteht Metaborsäure, bei höherer T. Pyroborsäure, zuletzt B_2O_3 (s. u.). Eine bei 90° gesättigte wässerige Lsg. von H_3BO_3 lässt sich nach Bartoli und Papasogli (B. **16.** 1210a) durch den Strom von 7 bis 8 Bunsenelementen zerlegen. Heisse konz. Lsg. von H_3BO_3 löst einige Sulfide und Oxyde (Tissier, C. r. **39.** 192; **45.** 411) und zersetzt die Karbonate der Alkalien und Erdalkalien (Popp, Suppl. **8.** 10). Orthoborsäure ist dreibasisch, sie bildet nur unbeständige Salze, dagegen sehr beständige Ester.

Metaborsäure HBO_2 oder $BO(OH)$, $[B(OH)_3—H_2O]$, entsteht nach Schaffgotsch (P. **107.** 427; J. **1859.** 661); Bloxam (Soc. **12.** 177; J. **1859.** 71); Merz (J. pr. **99.** 179; W. J. **1867.** 121; J. **1866.** 111) beim Erhitzen der Orthoborsäure auf 100°. Berzelius erhielt (Schw. **23.** 161) $H_6B_4O_9, (3H_2O, 2B_2O_3)$, wenn er Orthoborsäure beträchtlich über 100° erhitzte.

Pyroborsäure (Tetraborsäure) $H_2B_4O_7, [4B(OH)_3—5H_2O]$ (Merz l. c.) entsteht beim anhaltenden Erhitzen von Orthoborsäure auf 140° oder auf 160° im trocknen Luftstrom (Ebelmen und Bouquet, A. ch. [3] **17.** 63); glasig geschmolzene, brüchige Masse.

Von den Salzen (Boraten) der verschiedenen Borsäuren sind diejenigen der Meta- und Tetraborsäure am beständigsten, von der Orthoborsäure kennt man nur wenige unbeständige Salze. Gewisse Borate können vorläufig nur als Verbindungen von Metalloxyden mit B_2O_3 definirt werden. Die Borsäuren werden leicht durch andere Säuren aus ihren Salzen verdrängt. Die Borate der schwach positiven Metalle lassen sich fast nur durch Schmelzen von B_2O_3 mit den Metalloxyden darstellen und werden durch H_2O oder durch CO_2 an feuchter Luft zersetzt. Alle Borate bilden leicht mit Borsäure saure Salze, die aber schon durch H_2O zersetzt werden, da sie alkalisch reagirende Lsgn. geben. Nach thermochemischen Untersuchungen entsteht beim Lösen von B_2O_3 in H_2O die zweibasische Säure, so dass das normale Salz $\overset{I}{R}_2B_2O_4 = \overset{I}{R}BO_2$ ist. Der Wärmeeffekt beträgt beim Lösen von

$B_2O_3 + 1NaOH = 11101,0$ cal. $B_2O_3 + 3NaOH = 20460,0$ cal.
$B_2O_3 + 2NaOH = 20010,0$ „ $B_2O_3 + 6NaOH = 20640,0$ „

Weiterer Zusatz von Borsäure zu einer Lsg. dieses Salzes veranlasst Wärmeentwickelung, wahrscheinlich in Folge Bildung saurer Salze, wenn auch die Lsg. alkalisch reagirt.

$$Na_2B_2O_4 + 1B_2O_3 = 2192,0 \text{ cal.}$$
$$Na_2B_2O_4 + 4B_2O_3 = 4944,0 \text{ „}$$

(Thomsen, Thermochem. Unters. I. 206).

Am besten charakterisirt sind die Alkaliborate. Diese sind llösl. in H_2O, ihre konz. Lsgn. röthen Lackmus, stark verdünnte Lsgn. reagiren alkalisch, absorbiren CO_2 und H_2S und treiben NH_3 aus. Ganz unlösl. ist kein Borat. Die schwerlösl. werden durch H_2O leichter zersetzt als die leichter lösl. Alle Borate schmelzen bei hoher T. und erstarren zu Gläsern, die oft gefärbt sind, bei starkem Erhitzen alle Säure verlieren und kryst. Oxyde zurücklassen.

Anwendung. Zur Fabrikation des Borax, als Antisepticum zum Konserviren von Fleisch, Milch, Bier etc.; Gahn's Aseptin besteht aus 2 Thln. Borsäure und 1 Thl. Kalialaun. Glacialin, zu gleichem Zwecke dienend, ist eine Lsg. von Borsäure, Borax, Glycerin und Zucker in H_2O (Reichardt, Desinfektion und desinfiz. Mittel, Jena 1881. 117). Das Konservesalz der chemischen Fabrik Eisenbüttel bei Braunschweig (D.R.P. Nr. 13545) wird durch Schmelzen von 4 Mol. Borsäure mit 1 Mol. Natriumphosphat bei 120° erhalten, worauf KNO_3 und NaCl zugesetzt und auf 130° erh. wird. Boroglycerin von Barff (D.R.P. Nr. 18108) wird durch Erhitzen eines Gemisches von 92 Thln. Glycerin und 62 Thln. Borsäure auf 200° erhalten.

Bor und Chlor.

Borchlorid.

BCl_3; MG. 117,5 (nach Stas 117,11); 100 Thle. enthalten 9,37 B und 90,63 Cl.

Bildung und Darstellung. Beim Erhitzen von amorphem B in trockenem Cl (Berzelius, P. A. 2. 147). Durch Erhitzen von B mit $HgCl_2$, $PbCl_2$ und AgCl. Durch Ueberleiten von Cl über ein glühendes Gemenge von gepulvertem B_2O_3 und Kohle (Dumas, A. ch. [2] **31**. 436; **33**. 376). Bei Einwirkung von trockenem HCl auf B. Aus B und AgCl oder $HgCl_2$. Man mischt geschmolzenes und gepulvertes B_2O_3 mit dem gleichen Gewicht Holzkohlenpulver, formt daraus Kugeln, unter Zusatz von Oel oder Gummi, glüht im Hofmann'schen Verbrennungsofen und leitet Cl darüber. Das Produkt leitet man zunächst durch eine weite Vorlage, in welcher sich Aluminiumchlorid absetzen kann, und kühlt das darauffolgende U-Rohr mit Eis. Man wäscht amorphes B mit salzsäurehaltigem H_2O aus, dann mit Alk. und Ae., trocknet; bringt es in ein Porzellanrohr, leitet H durch, glüht und leitet nach Entfernung von allem H_2O Cl durch das Rohr. Man erh. 2 Thle. PCl_5 mit 1 Thl. B_2O_3 3 bis 4 Tage auf 150°. Die gekühlten

Rohre werden vorsichtig geöffnet und zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade und zuletzt bis zum Glühen erh. (Gustavson, B. 3. 426; 4. 979; W. J. [2] 6. 521).

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüss., raucht stark an der Luft, Sied. 18,23° bei 760 mm Druck (Regnault, Acad. des Sc. 26. 658; J. 1863. 70). Tension des Dampfes in mm Hg bei

—30°	98,25	10°	562,94	50°	2042,25
20°	159,46	20°	807,50	60°	2658,52
10°	250,54	30°	1127,50	70°	3392,12
0°	381,32	40°	1535,25	80°	4248,28

In der Spannkraftsformel $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$, in welcher F die in mm Hg ausgedrückte Spannkraft, t die in Centigraden ausgedrückte T. des Dampfes +27 bedeutet, ist: $a = 4{,}8139298$, $b = -2{,}7690345$, $c = 0{,}0120096$, $\log \alpha = 0{,}9965575-1$, $\log \beta = 0{,}9770709$. BCl_3 dehnt sich bei geringer Erhöhung der T. sehr stark aus. SG. 1,35 bei 17° (Wöhler und Deville, C. r. 70. 185), D. 4,0553, gefunden 4,065 (Wöhler und Deville, A. ch. [37] 52. 84). Bildungswärme nach Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 70) 104000 cal. pro Mol., wird durch H_2O unter Wärmeentwickelung (79,200 cal. pro Mol.) in HCl und H_3BO_3 zersetzt (Troost und Hautefeuille l. c.). Mit wenig H_2O bildet es festes Hydrat, wahrscheinlicher ein Oxychlorid, welches beim Glühen im H-Strom B hinterlässt. Mit SO_3 gibt BCl_3 bei 120° Sulfurylchlorid.

BCl_3 wirkt beim Sied. nicht auf Na ein, auf Zinkstaub nicht bei 200°, auf S nicht bei 250° (Gustavson, Z. 1871. 418).

$2BCl_3.3NH_3$ entsteht unter starker Erwärmung aus BCl_3 und NH_3 als weisses, kryst. Pulver, welches mit H_2O in NH_4Cl und Ammoniumborat zerfällt.

$BCl_3.PH_3$ entsteht nach v. Besson (C. r. 110, 80 bis 82) aus BCl_3 und PH_3; weisse, feste Masse, leicht zersetzlich, gibt mit NH_3 bei 80° $(BCl_3)_2(NH_3)_9$.

BCl_3 bildet mit anderen Chloriden leicht Doppelverbindungen:

$BCl_3.NOCl$ entsteht nach Geuther (J. pr. [2] 8. 854) durch Einwirken von Untersalpetersäure auf BCl_3. Gelbe, scheinbar rhombische Octaëder und Prismen, schmilzt bei 23 bis 24°, gibt mit H_2O H_3BO_3, Cl, HNO_3.

$BCl_3.POCl_3$ entsteht nach Gustavson (W. J. 1871. 417) aus Phosphoroxychlorid und BCl_3 oder B_2O_3, auch aus BCl_3 und P_2O_5; starr, farblos, schmilzt im verschlossenen Rohr bei 73°, wird durch wiederholtes Sublimiren und durch H_2O zersetzt.

$BCl_3.CNCl$ und $BCl_3.CNH$ beschreibt Martius (J. 1858. 71).

Boroxychlorid BOCl entsteht durch Erhitzen von B_2O_3 mit BCl_3 auf 150° (Gustavson, W. J. 1870. 521). Weisse Gallerte, verliert bei 100° die Hälfte des angewandten Chlorids, bei starkem Erhitzen den Rest.

Boroxytrichlorid $BOCl_3$. Soll nach C. Councler (J. pr. [2] 18. 399) als Nebenprodukt bei Darstellung von BCl_3 durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle und B_2O_3 in Cl entstehen. Gelbgrüne Flüss., zerfällt beim Erwärmen und durch H_2O. Lorenz (A. 247. 226) konnte beide Oxychloride nicht erhalten. Vergl. Michaelis und Becker, B. 14. 914.

Bor und Brom.

Bortribromid.

BBr_3; MG. 250,18; 100 Thle. enthalten 4,357 B und 95,643 Br.

Durch Erhitzen eines Gemenges von B_2O_3 und Kohle in Br-Dampf (Poggiale, C. r. **22**. 127; A. **60**. 191). Durch Erhitzen von im H-Strome getrocknetem amorphem B in Br-Dampf (Wöhler und Deville, A. ch. [3] **52**. 89; A. **105**. 73). Die Dämpfe von BBr_3 werden in stark gekühlter Vorlage verdichtet, das Produkt wird mit Hg digerirt und rektifizirt (Gattermann, B. **22**. 195). BBr_3 entsteht auch beim Erhitzen von B_2O_3 mit PBr_3 (Gustavson, B. **2**. 661). Farblos, dickflüssig, SG. 2,69 (Wöhler und Deville, A. ch. [3] **52**. 89; A. **105**. 73), Sied. 90,5° (Wöhler und Deville l. c.), bildet an der Luft Nebel. SG. des Dampfes 8,772. Gibt mit H_2O H_3BO_3 und HBr. Bildet mit trockenem NH_3 einen weissen Körper, der mit H_2O in NHBr und Ammoniumborat zerfällt (Nicklès, C. r. **60**. 800; Gautier, C. r. **63**. 920).

Bor und Jod.

Bortrijodid.

BJ_3; MG. 390,52; 100 Thle. enthalten 2,791 J und 97,209 Br.

Wöhler und Deville (A. ch. [3] **52**. 90) erhielten BJ_3, als sie J auf B bei hoher T. wirken liessen. Nach Juglis entsteht es bei Einwirken von J-Dampf auf ein glühendes Gemenge von Kohle und B_2O_3, nach Moissan (C. r. 1891. **112**. 717) aus J und B bei 700 bis 800°, auch aus HJ und BCl_3 im rothglühenden Rohr. Zur Darstellung trocknet man amorphes B im H-Strom, leitet HJ darüber und erh. bis zum Erweichen des böhmischen Glases.

Grosse, blätterige Krystalle, sehr hygroskopisch, lösl. in CS_2, CCl_4, C_6H_6, zersetzt sich am Licht mit H_2O, verbrennt in O mit glänzender Flamme zu J und B_2O_3, wird durch P leicht, durch S beim Schmelzen leicht zersetzt. $POCl_3$ wirkt energisch ein.

Bor und Fluor.

Bortrifluorid.

BFl_3; MG. 68,08; 100 Thle. enthalten 16,011 B, 83,989 Fl.

Darstellung. Aus 1 Thl. B_2O_3 und 2 Thln. Flussspath in einem an einem Ende zugenieteten Flintenlaufe bei Weissglut (Gay-

Lussac und Thénard, A. ch. 69. 204). Durch Erwärmen eines Gemenges aus 1 Thl. verglaster B_2O_3 und 2 Thln. Flussspath mit 12 Thln. konz. H_2SO_4 oder eines Gemenges aus gleichen Theilen geschmolzenem Borax und Flussspath mit 12 Thln. konz. H_2SO_4 in einer gläsernen Gasentbindungsflasche. Das Produkt enthält etwas Fluorsilicium. Durch Erhitzen von Borfluorkalium und 15 bis 20% geschmolzener B_2O_3 mit konz. H_2SO_4. Das Gas fängt man über Hg auf (Schiff, Spl. 5. 172).

Eigenschaften. Farbloses Gas, SG. 2,37, wird bei -110^0 unter starkem Druck zu einer ätherartigen Flüss. verdichtet (Faraday, A. ch. Ph. 56. 152), riecht stechend, raucht stark und röthet Lackmuspapier an feuchter Luft, wirkt auf organische Substanzen wasserentziehend wie konz. H_2SO_4, wird durch den elektrischen Funken nicht zersetzt, der überspringende Funke zeigt im Spectroskop eine blaue Linie (Seguin, C. r. 54. 933), ist nicht brennbar. H_2O absorbirt 700 Vol. BFl_3 (Davy), nach Basarow bei 0^0 1043 Vol. (korr.) unter Wärmeentwickelung: BFl_3, $H_2O = 24510$ cal. (Hammert, C. r. 90. 312). Dabei entsteht Borfluorwasserstoff oder Fluorborsäure. Die bei gewöhnlicher T. gesättigte Lsg. hat SG. 1,77 (Davy l. c.). Beim Erhitzen der Lsg. entweicht BFl_3, dann dest. Fluorborsäure. H_2SO_4 vom SG. 1,85 absorbirt 150 Vol., H_2O scheidet daraus H_3BO_3 ab. Die Alkali- und Erdalkalimetalle überziehen sich beim Erhitzen in BFl_3 mit einer schwarzen Rinde, nach deren Bersten die Metalle mit Flamme zu Metallborfluoriden unter Abscheidung von B verbrennen (Berzelius, P. A. 2. 138). Von gebranntem Kalk wird BFl_3 absorbirt, besonders beim Erwärmen, unter Bildung einer schmelzbaren Masse, aus der konz. H_2SO_4 BFl_3 entwickelt (Davy, Phil. Transact. **1812**. 368). Glühendes Fe wirkt auf BFl_3 nicht ein. BFl_3 verwandelt Alk. unter Abscheidung von H_3BO_3 in Ae. (Liebig und Wöhler, P. A. 24. 171; J. 13. 221). Bildet mit trockenem NH_3 festes, unzersetzt sublimirbares $BFl_3.NH_3$ und die flüssigen $BFl_3.(NH_3)_2$ und $BFl_3.(NH_3)_3$. Letztere zersetzen sich beim Erwärmen, an der Luft und in trockener CO_2 zu NH_3 und $BFl_3.NH_3$ (Davy l. c.). BFl_3 vereinigt sich nach Kuhlmann mit Stickstoffoxyd, salpetriger Säure, Untersalpetersäure und HNO_3 (A. 39. 320). Trockener Phosphorwasserstoff vereinigt sich mit BFl_3 bei -50^0 zu einer festen, weissen Masse $2BFl_3$, PH_3, die bei gewöhnlicher T. sich zersetzt (v. Besson, C. r. **110**. 80 bis 82).

Borfluorwasserstoff.

Wasserstoffborfluorid.

$HBFl_4$, von Berzelius (P. A. 2. 113) 1824 dargestellt. Man leitet BFl_3 in H_2O, bis dasselbe stark sauer reagirt, wobei sich 0,25 des B als HBO_2 (Metaborsäure) ausscheidet. Entsteht auch durch Auflösen von kryst. H_3BO_3 in abgekühlter verd. HFl bis zur Sättigung. Durch Zersetzung von Fluorborsäure mit H_2O. Nach Landolph (C. r. 86. 603) entsteht reine (wasserfreie) Säure aus BFl_3 und Anethol als farblose Flüss., welche bei 130^0 nicht ohne Zersetzung siedet und an feuchter Luft in H_3BO_3 und HFl zerfällt.

$HBFl_4$ ist nur in wässeriger Lsg. bekannt und eine starke Säure, welche sich mit Basen zu den Salzen $BFl_4\overset{I}{M}$ vereinigt (Berzelius l. c.).

Bei Konzentration der wässerigen Lsg. entweicht HFl und es entsteht Fluorborsäure. Verdünnte Säure greift Glas nicht an, beim Verdampfen wirkt HFl auf das Glas. Beim Verdampfen bei Gegenwart von H_3BO_3 entsteht Fluorborsäure ohne Entwickelung von HFl.

Metallborfluoride, Borfluormetalle bilden sich durch Auflösen von Metalloxyden oder kohlensauren Salzen in $HBFl_4$, beim Zusammenbringen von Borfluorid oder Fluorborsäure mit Fluormetallen, beim Auflösen eines Fluormetalls mit H_3BO_3 in wässeriger HFl (hierbei geht die Hälfte des Fluorids in Oxyd über). Sie sind meist krystallisirbar und in H_2O lösl. Beim Erhitzen zerfallen sie in Fluorid und BFl_3. Mit H_2SO_4 dest. geben sie BFl_3 und $HBFl_4$. Beim Schmelzen mit Alkalikarbonat liefern sie Fluorid und Borat (Marignac, Fr. **1.** 405). Einige (Ba, Ca, Pb etc.) bilden beim Lösen in H_2O sogen. basische Salze, andere werden von Alk. theilweise zersetzt, manche reagiren sauer.

Fluorborsäure.

$H_4Fl_3BO_2$ wurde von Thénard und Gay-Lussac (Recherch. physico-chimiq. **2.** 38) 1810 entdeckt und 1842 von Berzelius näher untersucht (P. A. **58.** 503; **59.** 644). Sie entsteht beim Destilliren von $HBFl_4$. Man löst H_3BO_3 in konz. HFl bis zur Sättigung, konz. die Lsg. auf dem Wasserbade, kocht so lange bedeckt, bis sich dicke, weisse Nebel bilden, und lässt unter einer Glocke neben H_2SO_4 erkalten. Durch Zusammenschmelzen von 8,5 Thln. kryst. Borax und 10 Thln. Flussspath und nachherige Dest. mit 17 Thln. konz. H_2SO_4 erhält man $H_4Fl_3BO_2$ nicht frei von Si.

Dicke Flüss. vom SG. 1,584, nicht unzersetzt flüchtig, verkohlt organische Substanzen, verwandelt Alk. in Ae., gibt mit H_2O $HBFl_4$ und H_3BO_3. Nach Basarow (C. r. **78.** 1698; Bl. **22.** 8; B. **1874.** 823, 1121) ist die Verbindung nur eine Lsg. von H_3BO_3 in HFl. Nach ihm entweicht beim Erhitzen derselben auf 140° BFl_3 in dicken Dämpfen, bei 160 bis 170° dest. eine dicke, stark rauchende Flüss. vom SG. 1,77, bei 175 bis 180° eine weniger rauchende Säure vom SG. 1,658; D. bei 228° 16,4; zeigt vollständige Dissociation an. Man kann die Verbindung als Verbindung von H_3BO_3 mit HFl, als Borfluoridhydrat $BFl_3.2H_2O$ oder als Oxyfluorid $BFl(OH_2 + 2HFl)$ betrachten.

Landolph (B. **1879.** 1583) beschreibt zwei Fluorborsäuren. Die eine $B_2H_4O_7$, 3HFl entsteht bei Einwirkung von BFl_3 auf flüssiges Amylen, siedet bei 160°, zersetzt sich mit H_2O; die andere als Nebenprodukt beim Einwirken von BFl_3 in der Hitze auf Anethol entstehend, ist $B_2H_4O_9$, 2HFl, raucht an der Luft, siedet bei 130°, D. 4,72, zersetzt sich mit H_2O.

Bor und Schwefel.

Borsulfid.

B_2S_3; MG. 117,74; 100 Thle. enthalten 18,515 B, 81,485 S.

B verbrennt beim Erhitzen in S-Dampf bei Weissglühhitze mit rothem Lichte zu B_2S_3 (Berzelius, P. A. **2,** 145). Durch gelindes

Glühen von amorphem B in trockenem H_2S (Wöhler und Deville, A. ch. [3] 52. 90; A. 105. 72). Man formt aus einem Gemisch von B_2O_3 und Kohle Kugeln, glüht diese bei Luftabschluss und dann in einer Porzellanröhre in CS_2-Dampf. Das Schwefelbor findet sich in den mit Eis gekühlten Kondensationsflaschen, auf dem verdichteten CS_2 schwimmend (Fremy, A. ch. [3] 38. 312; C. r. 35. 27; 36. 178; A. 84. 227; J. 1852. 341; 1853. 327).

Weisse Masse, nach Fremy gelblich, öfter kleine Krystalle, riecht stechend, wird durch H_2O mit grosser Heftigkeit zu H_3BO_3 und H_2S zersetzt, ist im H-Strome schmelzbar und im H_2S-Strome flüchtig.

Borschwefelsäure wird durch Lösen von H_3BO_3 in konz. H_2SO_4 erhalten. Merz (J. pr. 99. 181; J. 1866. 112) erhielt die Verbindung $5B_2O_3.2H_2SO_4$; Schultz-Sellak (B. 4. 15) $B_2O_3.3SO_3.H_2O = B_2(SO_4)_3.H_2O$ und Gustavson (B. 6. 10) $B_2O_3.SO_3$. D'Arcy (Soc. 1889. 155) stellte aus H_3BO_3 und SO_3 $B(HSO_4)_3$ dar, konnte dagegen die oben genannten Körper nicht erhalten.

Bor und Stickstoff.

Borstickstoff.

Bornitrid.

BN; MG. 24,91; 100 Thle. enthalten 43,758 B, 56,242 N.

Geschichtliches. Von Balmain 1842 entdeckt (Phil. Mag. [3] 21. 170; 22. 467; 23. 71; 24. 191; J. pr. 27. 422; 30. 14; 32. 494) und wegen seiner Eigenschaft, in der oxydirenden Flamme mit grünlichweissem Lichte zu phosphoresciren, Aethogen genannt. Er betrachtete das BN als analog dem Cyan und will auch Verbindungen mit Metallen (Aethonide) durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, S, Borsäure und Schwefelmetallen erhalten haben. Wöhler (A. 74. 70; P. A. 79. 467; J. 1850. 278) erkannte 1850 die richtige Zusammensetzung des BN.

Vorkommen. Warington (J. pr. 64. 438; J. 1854. 892), welcher annimmt, dass H_3BO_3 in den vulkanischen Gegenden ein Zersetzungsprodukt des BN ist, will Spuren desselben in der H_3BO_3 und dem NH_4Cl von Volcano gefunden haben.

Darstellung. Bildet sich beim Weissglühen von amorphem B in N; schon bei Glühhitze erfolgt die Verbindung unter Feuererscheinung, in Stickoxyd, NH_3 oder atmosphärischer Luft (Wöhler und Deville, A. ch. [3] 52. 82; A. 105. 69; Hempel, B. 23. 3388). Bei lebhaftem Weissglühen von $4B_2O_3$ und 1 Kohlepulver in N (Wöhler). Beim Glühen von Borax (Wöhler, A. 74. 70) oder B_2O_3 (H. Rose, P. A. 80. 265; J. 1850. 279) mit NH_4Cl, Ferrocyankalium (Wöhler l. c.), Cyankalium, Cyanquecksilber, Mellon (Marignac, A. 79. 247), Harnstoff (Darmstadt, A. 151. 255; Bl. [2] 12. 348; J. 1869. 239).

Man leitet nach Martius (A. **109**. 80; J. **1858**. 71) den aus Borchlorid und NH_3 entstehenden Dampf mit NH_3 durch ein glühendes Rohr. Beim Erhitzen der Verbindung von BCl_3 mit Aethylamin auf 200° (Gustavson, Z. [2] 6. 521). Durch Glühen eines Gemisches von 1 Thl. wasserfreiem Borax mit 2 Thln. NH_4Cl (oder 7 Thln. B_2O_3 mit 9 Thln. Harnstoff) im bedeckten Platintiegel und Kochen der umgeschmolzenen, zerriebenen Masse mit salzsäurehaltigem H_2O. BN enthält immer etwas B_2O_3, die auch durch Behandeln mit HFl nicht ganz entfernt werden konnte (Wöhler l. c.).

Eigenschaften. Amorphes, leichtes, weisses, körniges, auf die Haut talkartig wirkendes Pulver, unlösl. in H_2O, unschmelzbar, phosphoreszirt beim Erhitzen mit grünlichweisser Farbe, sehr indifferent gegen andere Körper. In Luft, CO_2, H, O, J oder CS_2 erh. verändert es sich nicht (Darmstadt l. c.), verbrennt aber in mit O angeblasener Alkoholflamme mit grünlichweissem Lichte (Wöhler l. c.), in Cl bildet sich bei der stärksten Glühhitze Borchlorid (Darmstadt l. c.). Beim Erhitzen in Wasserdampf oder mit H_2O im Rohr auf 200°, oder beim Schmelzen mit KOH wird BN in NH_3 und B_2O_3 zersetzt. Ebenso wirken langsamer heisse, konz. H_2SO_4, rascher HCl im zugeschmolzenen Rohre bei 160° bis 200°. HFl bildet NH_4BFl_4. Beim Schmelzen mit K_2CO_3 entstehen Kaliumcyanat und -borat, bei überschüssigem BN auch Cyankalium. Die Oxyde von Pb, Cu, Hg werden beim Glühen mit BN unter Bildung von Stickoxyd oder salpetriger Säure ohne Feuererscheinung reduzirt (Wöhler l. c.).

Bor und Phosphor.

Borphosphorsäure BPO_4 entsteht nach A. Vogel (W. J. **1870**. 125) durch Einwirken von kryst. H_3BO_3 auf konz. reine H_3PO_4. Dieselbe Verbindung entsteht beim Glühen von B_2O_3 mit P_2O_5 oder beim Erhitzen von B_2O_3 mit PCl_5 oder $POCl_3$ (Gustavson, Z. **1871**. 417). Die überschüssige P_2O_5 lässt sich durch siedendes H_2O entfernen. G. Meyer (B. **1889**. 2919b) dampft die Lsgn. von H_3PO_4 und H_3BO_3 ein und erhält beim Behandeln des Rückstandes mit H_2O ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung. Unlösl. in heissem H_2O, lösl. in KOH, wird durch Säuren nicht zersetzt.

Bor und Kohlenstoff.

Borocarbid. Die von Hampe dargestellten Krystalle (A. **183**. 75), die wesentlich aus AlB_{12} bestehen, hinterlassen, wenn sie bei sehr hoher T. dargestellt wurden, nach Joly (C. r. **97**. 456) beim Behandeln mit kochender HNO_3 ein schwarzes, kryst., metallglänzendes Pulver, CB_6, vom SG. 2,542 bei 17°. Hampe konnte diese Krystalle nicht erhalten.

Bor und Metalle.

Borkalium entsteht beim Erhitzen von B mit K (Davy); graue Masse, welche Gay-Lussac und Thénard für ein Gemenge hielten, soll sich mit H_2O zersetzen.

Kaliummetaborat KBO_2, durch Schmelzen von 1 Aeq. B_2O_3 mit 1 Aeq. K_2CO_3 erhalten, scheidet sich aus der im Vakuum verdampften Lsg. nach Schabus (Bestimmung der Krystallisationsgestalten. Wien 1855) in monoklinen Krystallen ab, schmeckt ätzend alkalisch.

Saure Kaliummetaborate. $KBO_2 + HBO_2 + 2H_2O$ entsteht durch Sättigung einer Lsg. von K_2CO_3 bei Siedhitze mit H_3BO_3 und nachheriges Zusetzen von KOH (Laurent, A. ch. [2] 67. 215; A. 76. 257; J. 1850. 255). Reguläre sechsseitige Prismen.

$\mathbf{KBO_2 + 2HBO_2 + 3H_2O}$ scheidet sich in rechtwinkligen Prismen ab, wenn bei Darstellung des vorigen Salzes weniger KOH angewandt wird.

$\mathbf{KBO_2 + 2HBO_2 + 1^1/_2 H_2O}$ kryst. nach Reissig (A. 127. 33; J. pr. 91. 63; J. 1867. 137) aus einer bis 6° abgekühlten Lsg. von 2 Aeq. H_3BO_3 und 1 Aeq. K_2CO_3 in luftbeständigen, rhombischen Säulen.

$\mathbf{KBO_2 + 4HBO_2 + 2H_2O}$ entsteht nach Rammelsberg (P. A. 95. 199) durch Versetzen einer siedenden Lsg. von K_2CO_3 mit soviel H_3BO_3, dass die Flüss. sauer reagirt; luftbeständige Prismen.

$\mathbf{K_2O.5B_2O_3 + 8H_2O}$ erhielt Rammelsberg (l. c.) aus wässeriger, kochend mit H_3BO_3 ges. Lsg. von KOH in rhombischen Tafeln.

$\mathbf{K_2O.6B_2O_3 + 10H_2O}$ beschreibt Laurent.

Kaliumborfluorid, Borfluorkalium $KBFl_4$ wird aus lösl. Kaliumsalz durch $HBFl_4$ gefällt. Durch Erhitzen eines Gemisches von geschlämmtem Flussspath (159 g), kryst. H_3BO_3 (62 g) und konz. H_2SO_4 (327 g) bis zur Siede-T. und Zusatz eines lösl. Kaliumsalzes (Stolba, Ch. C. 1872. 395). Gallertartiger, durchsichtiger Niederschlag oder weisses Pulver, schmeckt schwach bitter, lösl. in 70 Thln. kalten H_2O, kryst. daraus in wasserfreien, sechsseitigen Säulen. In Alk. und kohlensauren Alkalien lösl. NH_3 scheidet Kieselsäure ab, wenn das Salz Siliciumfluorkalium enthielt. Schmilzt beim Erhitzen, zerfällt bei hoher T. in KFl und BFl_3.

Fluorborsaures Kalium $B_2O_3.2KFl$, durch Zusammenschmelzen von H_3BO_3 mit KFl erhalten, gibt beim Schmelzen mit K_2CO_3 $KBO_2.KFl$. Schiff und Sestini (A. 228. 72) erhielten durch Lösen von 7 g B_2O_3 in 12 g KFl $B_2O_3.2KFl$, die mit K_2CO_3 geschmolzen ebenfalls KBO_2. KFl. gibt.

Natriumtetraborat.

Borax.

$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ oder $NaBO_2 + HBO_2 + 4^1/_2 H_2O$; MG. 381,2;
100 Thle. enthalten 16,1 Na_2O, 36,5 B_2O_3, 47,0 H_2O.

Vorkommen. In Südamerika in den Gruben von Vinquinta, besonders aber in Asien (Tartarei, Thibet, Indien, Ceylon), wo er aus

dem Wasser von Seeen gewonnen wird und als Tinkal in den Handel gebracht wurde. Der indische Borax bildet gewöhnlich kleine, grünlichblaue bis gelbe Krystalle, die mit einer Fettsubstanz überzogen sind, welche durch Kochen mit NaOH oder Kalkmilch früher in Venedig gereinigt wurden (Venetianischer Borax). Der Tinkalborax eignet sich zum Löthen besser, als der gewöhnliche, da er fester ist und beim Erhitzen ruhig schmilzt. Die organischen Substanzen lassen sich schwer aus dem Borax entfernen.

Bildung und Darstellung. Aus der aus Boronatrocalcit gewonnenen H_3BO_3 durch Neutralisation mit Na_2CO_3 und Kryst. des Borax. Die siedende Lauge der neutralisirten Sodalsg. muss eine Konzentration von 21 bis 22° Bé. zeigen (G. Lunge, D. **181**. 370; J. **1866**. 855).

Nach H. N. Warren (Ch. N. **1890**. 62, 181) entsteht Borax bei Einwirkung von B_2O_3 auf geschmolzenes NaCl unter Entwickelung von HCl. Nach Lunge (l. c.) schmilzt man in englischen Fabriken die kryst. H_3BO_3 mit Na_2CO_3, laugt die Masse mit heissem H_2O aus, beseitigt beigemengtes Fe_2O_3 durch etwas Schwefelcalcium und verdampft.

Die grösste Menge Borax wird jetzt aus toskanischer H_3BO_3 gewonnen, und zwar nach Payen und Cartier (Payen, Chim. industr. Paris **1849**. 222; deutsch von Fehling, Stuttgart **1850**. 259) durch Sättigen von Sodalsg. mit H_3BO_3 und zweimalige Kryst. Jean (D. **190**. 75; J. **1868**. 932) ersetzt die Soda durch Schwefelnatrium und gewinnt nebenbei H_2S. Zu Columbus in Newada löst man den dort natürlich vorkommenden Borax, der noch etwas NaCl, Na_2SO_4 und borsauren Kalk enthält, mit siedendem H_2O oder Dampf, bis die Flüss. 23° Bé. zeigt, lässt absetzen und kryst., Durand (D. **227**. 561).

Eigenschaften. Durchsichtige, farblose, doppeltbrechende, monokline Prismen: $a:b:c = 1{,}0995:1:0{,}5629.\beta = 73^0\ 25'$. Beim Reiben im Dunkeln stark leuchtend und von süsslich kühlendem Geschmack. Die optischen Eigenschaften wurden von Sénarmont (A. ch. [3] **41**. 336; J. **1854**. 157) und von G. Tschermak (A. W. **57**. II. 641; J. **1868**. 196) beschrieben. SG. 1,75; nach Filhol (A. ch. [3] **21**. 415; J. **1847** bis **1848**. 41) 1,69. 100 Thle. H_2O lösen nach Poggiale bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°
2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41 Thle.
60°	70°	80°	90°	100°	
40,43	57,85	76,19	116,66	201,43 Thle.	

und nach Michel und Kraft (A. ch. [3] **41**. 471; J. **1854**. 296) enthält 1 l bei 15° ges. Boraxlsg. bei einem SG. von 1,0199 = 38,494 g Borax auf 980,425 g H_2O. Die gesättigte Lsg. siedet nach Griffith bei 105,5° und 100 Thle. derselben sollen 52,5 Thle. wasserfreies Salz enthalten. Danach wäre die siedend gesättigte Lsg. in Krystallwasser geschmolzenes Salz. In Alk. ist Borax so gut wie unlösl. Die Lsg. in H_2O erfolgt unter Bindung von Wärme (—25860 Thomsen, Thermochem. Unters.). Spez. Wärme zwischen 19 und 50° 0,385 (Kopp). Brechungsindices für gelbes Licht (D) bei 23°: α 1,4463; β 1,4682;

γ 1,4712. Die Lsg. reagirt schwach alkalisch und schmeckt süsslich alkalisch. CO_2 und H_2S zersetzen die Lsg. unter Bildung von Na_2CO_3 oder Na_2S. Organische Säuren wie Benzoesäure, Gerbsäure, Gallussäure, Stearinsäure, Fette, Colophonium, Schellack und andere Harze, Gummiharze, Oele etc. lösen sich in Borax. SiO_2 ist nur wenig lösl. Boraxkrystalle verwittern an der Luft (namentlich bei einem Gehalt von $NaCO_3$), doch nur oberflächlich, und schmelzen unter Aufblähen in ihrem Krystallwasser. Die calcinirte Masse schmilzt beim Glühen zu einem farblosen Glase (wasserfreier Borax) vom SG. 2,36 (Filhol, A. ch. [3] **41**. 336), welches allmählich an der Luft wieder 10 Mol. H_2O anzieht. Schmelzender Borax löst viele Metalloxyde mit der ihnen eigenen Farbe und zersetzt die Karbonate derselben. Verschiedene schwer schmelzbare Stoffe, wie Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 etc. wurden durch Schmelzen mit Borax kryst. erhalten.

Anwendung. Beim Schmelzen und Löthen der Metalle als Flussmittel, indem die Löthstelle von Metallen oxydfrei gemacht wird. Zu den Löthrohrversuchen, da er mit Metalloxyden geschmolzene, charakteristisch gefärbte Gläser liefert (mit CuO grüne, Co blaue, Cr_2O_3 grüne, Mn amethystfarbene Boraxperlen). Als Zusatz bei der Darstellung leicht schmelzbarer Glasflüsse, Glasuren, Schmelzfarben, zu emailleartigen Ueberzügen bei gusseisernen Geschirren. Zur Herstellung von künstlichem Korund Ebelmen (A. ch. [3] **16**. 129; **17**. 54; **33**. 34; A. **80**. 205; J. **1851**. 12), kryst. Titansäure G. Rose (A. B. 1867. **130**. 450), als Arzneimittel, zur Bereitung von Kosmetica, Zahnpulver etc.

Octaëdrischer Borax $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ wurde von Buron zufällig erhalten. Payen erhielt ihn aus einer konz. Boraxlsg. vom SG. 1,246 zwischen 56 bis 70°. Nachdem bei 56° die Octaëder auskryst., muss man die Mutterlauge sofort entfernen, da sonst Prismen anschiessen. Nach Gernez (C. r. **78**. 68; Ch. C. **1874**. 228) entsteht dieser Borax, wenn übersättigte Lsgn. des gewöhnlichen Borax (1,5 Thle. Salz auf 2 Thln. H_2O) langsam erkalten oder wenn man beliebige Lsgn. bei 10 bis 12° verdunsten lässt. Die Octaëder enthalten 30,0% H_2O, sind härter und fester als die Prismen; nach Azruni gehören die Krystalle ins hexagonale System (P. A. **158**. 250), SG. 1,815, sie verwittern nicht, sondern nehmen an der Luft H_2O auf und verwandeln sich in prismatischen Borax. Auch beim Auflösen gehen sie in prismatischen Borax über. Beim Erhitzen schmelzen die Octaëder schneller als die Prismen und blähen sich weniger auf.

Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7 + 6H_2O$ wurde in einer alten Lagune gefunden (Becchi, Am. J. [2] **17**. 129; **19**. 120).

Amorphes Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7 + 4H_2O$ wird nach Schweizer (A. **76**. 267; J. **1850**. 257) durch Eindampfen einer wässerigen Boraxlsg. bei 100° und längeres Trocknen des Rückstandes bei 100° erhalten.

Natriummetaborat $NaBO_2$ durch Erhitzen von 1,17 Thln. kryst. H_3BO_3 oder 3,6 Thln. Borax mit 1 Thl. wasserfreiem Na_2CO_3 erhalten. Aus der wässerigen Lsg. kryst. bei Luftabschluss $NaBO_2 + 2H_2O$; nach Hahn (A. P. [2] **99**. 146; J. **1859**. 128) monokline Säulen, zieht schnell CO_2 aus der Luft an, schmilzt bei 57° im Krystallwasser und bläht sich bei starkem Erhitzen auf. Aus der geschmolzenen Masse kryst. nach R. Benedict (C. r. **102**. 1391) $NaBO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, nach Ber-

zelius dasselbe Salz mit $3H_2O$. Wird das Salz mit NaFl in Lsg. und zur Kryst. gebracht, so entsteht $NaBO_2 . 3NaFl$.

Saure Natriummetaborate. $\mathbf{NaBO_2 + 3HBO_2 + 3^1/_2H_2O}$ entsteht nach Bolley (A. **68.** 122; J. pr. **46.** 410; J. **1847/48.** 335) bei anhaltendem Kochen von 2 Aeq. Borax mit 1 Aeq. NH_4Cl, solange sich noch NH_3 entwickelt. Bei langsamem Verdunsten scheiden sich milchweisse, durchsichtige, glänzende Krystallkrusten ab, welche in 5 bis 6 Thln. kalten H_2O lösl. sind.

$\mathbf{NaBO_2 + 4HBO_2 + 3^1/_2H_2O}$ wurde von Laurent (C. r. **29.** 5; J. pr. **47.** 412; J. **1849.** 226) beim Auflösen von 1 Aeq. Borax und 3 Aeq. Borsäure in kleinen, rundlichen Krystallmassen, welche bei stärkerem Erhitzen nur schwierig ihr H_2O abgeben, erhalten.

Natriumorthoborat Na_3BO_3 soll beim Schmelzen von B_2O_3 mit NaOH entstehen (Bloxam, Soc. **14.** 143).

Natriumborfluorid $NaBFl_4$, durchsichtige, vierseitige Säulen, llösl. in H_2O, weniger leicht in Alk.

Fluorborsaures Natrium $NaBO_2 + 3NaFl + ^1/_2 H_2O$ entsteht durch Zusammenkrystallisiren von neutralem Natriumborat mit NaFl. Borax liefert $NaBO_2 . 3NaFl + HBO_2 . 3NaFl + 10H_2O$ (P. A. **58.** 503; **59.** 644).

Lithiumborat $Li_2B_4O_7$. Durch Glühen von 1 Mol. Borsäure mit 3 bis 5 Mol. Li_2CO_3 (Arfvedson, Schw. **22.** 93; **34.** 214; A. ch. **10.** 82). Nach Filsinger erhält man es mit 5 Mol. H_2O aus überschüssigem Li_2CO_3 mit wässeriger H_3BO_3. Ist H_3BO_3 im Ueberschuss, so entsteht $Li_2B_6O_{10} + 6H_2O$. Bei Anwendung von Lithiumacetat entsteht $Li_2B_8O_{13} + 10H_2O$.

Lithiumborfluorid $KiBFl_4$, sehr zerfliessliche, säulenförmige Krystalle.

Rubidiumborat $Rb_2B_4O_7 + 6H_2O$ entsteht beim Vermischen siedend heisser Lsgn. von 2 Mol. H_3BO_3 und 1 Mol. Rb_2CO_3. Kryst. beim Abkühlen auf 6^0 in rhombischen, glänzenden Krystallen (Reissig, A. **127.** 33; J. pr. **91.** 63; J. **1863.** 177). Luftbeständig, in H_2O llösl.

Ammoniumtetraborat $(NH_4)_2B_4O_7 + 4H_2O$, dargestellt durch Lösen von H_3BO_3 in warmem, konz. NH_3 und Erkalten im geschlossenen Gefäss (Rammelsberg, P. A. **90.** 21). Tetragonale Krystalle, welche meist trübe sind und stark nach NH_3 riechen. Wird die Lsg. des Salzes in der Wärme verdampft oder H_3BO_3 in NH_3 gelöst und die Lsg. gekocht, so kryst. Ammoniumoctoborat $(NH_4)_2B_8O_{13} + 6H_2O$. Sehr beständiges Salz. Kryst. rhombisch.

Ammoniummetaborate. $\mathbf{NH_4BO_2 + HBO_2 + 1^1/_2H_2O}$ wird durch Auflösen von H_3BO_3 in überschüssigem, warmem NH_3 und langsames Abkühlen in quadratischen (Miller, P. A. **23.** 558; Rammelsberg, P. A. **90.** 21; J. **1853.** 321), leicht verwitternden Krystallen erhalten. Lösl. in 12 Thln. kaltem H_2O (Laurent, C. r. **1850.** 33; A. ch. [2] **67.** 215; A. **76.** 257).

$\mathbf{3NH_4BO_2 + HBO_2 + H_2O}$ erhielt Arfvedson (Gmelin-Kraut, 6. Aufl.) durch Auflösen des vorigen Salzes in warmem, konz. NH_3.

$\mathbf{NH_4BO_2 + 3HBO_2 + ^1/_2H_2O}$ findet sich als Larderellit an den Kratern der Borsäurelagunen in gelblich-weissen Tafeln. Aus seiner Lsg. in H_2O, kryst. $NH_4BO_2 + 5HBO_2 + 2H_2O$.

$\mathbf{NH_4BO_2 + 3HBO_2 + 1^1/_2H_2O}$. Von Gmelin (Schw. **15.** 258) durch Sättigen von warmem NH_3 mit H_3BO_3 und langsames Abkühlen erhalten.

Nach Rammelsberg (P. A. 90. 20; J. 1853. 321) kryst. dasselbe Salz stets beim Abdampfen der vorigen Salze in der Wärme. Derselbe nimmt die Formel $NH_4BO_2 + 4HBO_2 + 2H_2O$ an.

Ammoniumborfluorid NH_4BFl_4. Sechsseitige Prismen, llösl. in H_2O und Alk., röthet Lackmuspapier, sublimirt beim Erhitzen.

Calciumborate. $\mathbf{CaB_4O_7}$ entsteht in Nadeln durch Zusammenschmelzen von Kalk mit überschüssiger H_3BO_3 und Chlornatriumkalium, $Ca_2B_6O_{11}$ bei geringem Gehalt an H_3BO_3 (Ditte, C. r. 77. 785; B. Blount, Ch. N. 54. 208). Findet sich mit $6H_2O$ als Borocalcit (Tiza, Hayesin).

$\mathbf{Ca(BO_2)_2 + 2H_2O}$. Durch Fällung von neutralem Natriumborat mit Calciumsalz und Trocknen bei 100° erhalten (H. Rose, A. 84. 213); entlässt bei 200° die Hälfte des H_2O, bei 300° drei Viertel und ist bei höherer T. wasserfrei. $Ca(BO_2)_2$ kryst. beim Zusammenschmelzen des Niederschlags mit 1 Thl. $CaCl_2$ und 3 Thln. Chlornatriumkalium. Vierseitige Nadeln. In H_2O und Essigsäure unlösl., lösl. in NH_4-Salzen oder verd. Mineralsäuren.

$\mathbf{Ca(BO_2)_2 + 2HBO_2}$ erhielt Tünnermann durch Fällen von Boraxlösung mit $Ca(NO_3)_2$, es findet sich mit $5H_2O$ kryst. als Hydroborocalcit, mit $3H_2O$ fand es Bechi (J. pr. 61. 437; 64. 433) in einem Lagunenkrater.

$\mathbf{3CaO, 5B_2O_3}$ wird durch Borax in der Kälte mit verschiedenem Wassergehalt gefällt.

$\mathbf{CaO, 4B_2O_3 + 12H_2O}$ erhielt Ditte (C. r. 96. 1663; A. ch. [5] 30. 248) durch Versetzen einer bei 40° ges. Lsg. von H_3BO_3 mit Kalkmilch und Verdampfen bei gewöhnlicher T.

$\mathbf{CaO, 2B_2O_3 + 3H_2O}$ scheidet sich beim Erhitzen des Filtrats ab, verwandelt sich sehr langsam in Krystalle und geht durch langes Auswaschen mit H_2O in neutrales Salz über. Dasselbe erhält man, wenn das Diborat mit überschüssigem Kalkwasser bei etwa 10° zusammengebracht wird. Nach einigen Stunden haben sich glänzende Krystalle des Salzes B_2O_3, $CaO + 7H_2O$ oder $Ca(BO_2)_2 + 7H_2O$ gebildet.

$\mathbf{2CaO, 3B_2O_3 + 6H_2O}$ erhielt Kraut aus einer heissen Lsg. von Boronatrocalcit beim Erkalten und Eindampfen in Schuppen. Mit $3H_2O$ findet sich das Salz als Pandermit.

$\mathbf{2CaO.3B_2O_3.Na_2B_4O_7 + 18H_2O}$ findet sich als Boronatrocalcit.

Calciumchloroborat $3CaO, CaCl_2, B_2O_3$ erhält man nach Le Chatelier (C. r. 99. 276) durch Eintragen einer Mischung von Kalk und Borsäure in geschmolzenes $CaCl_2$. Trikline Krystalle.

Calciumborfluorid $Ca(BFl_4)_2$ erhält man beim Eindampfen als gelatinöse Masse, nach dem Eintrocknen als weisses Pulver. Röthet Lackmuspapier, gibt mit H_2O basisches Salz.

Strontiumborate. $\mathbf{2B_2O_3, SrO}$; $\mathbf{2B_2O_3, 3SrO}$ und $\mathbf{3B_2O_3, 2SrO}$ erhielt Ditte (l. c.) auf trockenem Wege.

$\mathbf{Sr(BO_2)_2}$ erhielt Ditte (C. r. 77. 788; J. 1852. 525) auf trockenem Wege. Kurze, dicke Krystalle.

$\mathbf{3Sr(BO_2)_2 + 4HBO_2 + 5H_2O}$ (bei 100° getrocknet) entsteht nach Rose (P. A. 9. 176; 86. 561; 87. 1 und 470; 88. 299 und 482; 89. 473; 91. 452; J. 1852. 525) bei der Fällung von Strontiumsalzen mit Borax in der Kälte.

$\mathbf{Sr(BO_2)_2 + 2HBO_2 + 3H_2O}$ (bei 100°) getrocknet) soll beim Vermischen siedender Lsgn. niederfallen.

$Sr(BO_2)_2 + 6HBO_2 + 3H_2O$ erhielt Laurent durch Kochen dieses Niederschlages mit überschüssiger H_3BO_3.

Baryumborate. **$Ba(BO_2)_2$** entsteht durch Zusammenbringen von neutralem Natriumsalz mit der äquivalenten Menge $BaCl_2$ (Benedikt, B. 7. 703). Nadeln.

$Ba(BO_2)_2 + 10H_2O$ entsteht durch Fällen von $BaCl_2$ mit neutralem Alkaliborat (Berzelius, Schw. 23. 160; P. A. 2. 113; 9. 433; 33. 98 und 34. 561); Rose (l. c.) gibt für den aus kalter Lsg. gefällten Niederschlag (bei 100° getr.) die Formel $Ba(BO_2)_2$ an.

$Ba(BO_2)_2 + 10H_2O$ oder **$Ba(BO_2)_2 + HBO_2 + 7H_2O$** oder **$Ba(BO_2)_2 + 4HBO_2 + 12H_2O$** erhielt Laurent (l. c.) beim Vermischen lösl. Baryumsalze mit fünffachsaurem Natriumborat.

$3BaO, 5B_2O_3 + 6H_2O$ wird nach H. Rose durch Borax in kalter oder heisser wässeriger $BaCl_2$-Lsg. gefällt.

$Ba_2B_6O_{11}$ in sechsseitigen Prismen erhielt Ditte, auf trockenem Wege BaB_4O_7 in feinen, kurzen Nadeln.

Baryumborfluorid $Ba(BFl_4)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln oder rechtwinklige Prismen, zerfliesslich.

Berylliumborat $5BlO.B_2O_3$. Man neutralisirt eine Lsg. von Berylliumchlorid und freier H_3BO_3 mit Na_2CO_3. In H_2O unlösl., in Säuren lösl. Hält beim Trocknen energisch H_2O zurück, bei anhaltendem Glühen resultirt Beryllerde (Krüss und Mohraht, A. 260. 180).

Magnesiumborate. Boraxlsgn. werden durch $MgSO_4$ nicht gefällt, erst beim Kochen entsteht ein Niederschlag (basisches Salz), welches beim Erkalten wieder verschwindet.

$Mg(BO_2)_2 + 3H_2O$ findet sich als Pinnoit.

$Mg(BO_2)_2 + 4H_2O$ entsteht beim Mischen siedender Lsgn. von Borax und Magnesiumnitrat (Laurent l. c.).

$Mg(BO_2)_2 + 8H_2O$ erhielt Wöhler (P. A. 28. 525) durch sehr langsames Verdunsten gleicher Lsg. in feinen, wasserhellen, in H_2O unlösl. Nadeln.

$Mg(BO_2)_2 + 10HBO_2 + 13H_2O$, $Mg(BO_2)_2 + 4HBO_2 + 6H_2O$, $Mg(BO_2)_2 + 6HBO_2 + 8H_2O$ stellten Rammelsberg (P. A. 49. 445) und Laurent auf nassem Wege dar. Ebelmen (A. ch. [3] 16. 129, 17. 54; J. 1851. 12) erhielt $3MgO, B_2O_3$ unter Anwendung der stärksten Hitze eines Porzellanofens, in perlmutterglänzenden Krystallen vom SG. 2,987, ebenso $6MgO, 3Cr_2O_3, 2B_2O_3$ in grünen und $6MgO, 3Fe_2O_3, 2B_2O_3$ in schwarzen, prismatischen Krystallen.

$Mg(BO_2)_2$, $3MgO, 2B_2O_3$ und **$3MgO, 4B_2O_3$** erhielt Ditte (l. c.) durch Zusammenschmelzen von H_3BO_3 mit Magnesia und Umschmelzen mit Chlornatriumkalium.

$Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$, den Boracit, haben Heintz und Richter (P. A. 110. 613; Ch. C. 1860. 861) durch Schmelzen von 1 Magnesiumborat und $2B_2O_3$ und einem Ueberschuss eines Gemisches aus 3NaCl und $1MgCl_2$, künstlich dargestellt.

Magnesiumnatriumborat $2MgO, Na_2O, 5B_2O_3 + 30H_2O$, scheidet sich beim Stehen eines kalten Gemisches von Bittersalz und Borax nach Magnesiumborat in monoklinen Krystallen (Wöhler, P. A. 28. 526; Rammelsberg ibid. 49. 451) aus.

Magnesiumcalciumborat $3CaO, 3MgO, 4B_2O_3$ wird nach Ditte (C. r. 77. 895) durch Zusammenschmelzen von Magnesiumborat mit überschüssigem $CaCl_2$ und Chlornatriumkalium erhalten.

$CaMgB_6O_{11} + 6H_2O$ findet sich als Hydroboracit.

Magnesiumborfluorid $Mg(BFl_4)_2$, in H_2O lösl. Prismen.

Magnesiumstrontiumborat 3SrO, 3MgO, $4B_2O_3$ von Ditte analog dem Calciumdoppelsalz dargestellt.

Zinkborat fällt als weisser Niederschlag aus Zinksalzen durch Borax. Aus heissen Lsgn. fallen basische Verbindungen (Rose l. c.). Ebenso beim Auswaschen des Niederschlags.

Zinkborfluorid $Zn(BFl_4)_2$. Zn löst sich in $HBFl_4$ unter Entwickelung von H; feste, zerfliessliche Masse.

Cadmiumborat 3CdO, $2B_2O_3 + 3H_2O$ wird aus Cadmiumsulfat durch Borax gefällt; schwerlösl. weisses Pulver (H. Rose, P. A. **88**. 299).

Bleiborat $Pb(BO_2)_2 + H_2O$. Man fällt ein neutrales Bleisalz mit Boraxlsg. und digerirt 12 bis 14 Stunden mit starkem NH_3 (Herapath, A. **72**. 254; J. **1849**. 227). Rose (l. c.) erhielt es durch Auswaschen des beim Vermischen kalter konz. Lsgn. von Bleinitrat und Borax erhaltenen Niederschlages. Weisses Pulver, in H_2O und Alk. unlösl., verliert bei 160° das H_2O und schmilzt bei Rothglut zu einem farblosen Glase vom SG. 5,598.

Durch Fällung von neutralem Natriumborat und Bleinitrat erhält man basische Bleisalze, welche beim Auswaschen noch Borsäure verlieren.

4PbO, $3B_2O_3 + 5H_2O$ oder **$3Pb(BO_2)_2 + Pb(OH)_2 + 4H_2O$** erhält man aus kalten Lsgn. gleicher Aequivalente der beiden Salze; nach dem Auswaschen resultirt daraus $Pb(BO_2)_2$, $Pb(OH)_2 + H_2O$.

2PbO, $B_2O_3 + H_2O$ fällt aus heisser Lsg. und gibt beim Auswaschen 8PbO, $3B_2O_3 + H_2O$.

9PbO, $10B_2O_3 + 9H_2O$ fällt aus kalten, konz. Lsgn. von $Pb(NO_3)_2$ durch Borax und gibt beim Auswaschen neutrales Bleiborat.

9PbO, $5B_2O_3 + 9H_2O$ fällt aus sehr verd., kalten Lsgn.

6PbO, $5B_2O_3 + 6H_2O$ fällt aus heissen, konz. Lsgn. und gibt beim Auswaschen 4PbO, $3B_2O_3 + 4H_2O$.

2PbO, $B_2O_3 + 2H_2O$ (H. Rose, P. A. **87**. 470 und 587) fällt aus heissen verd. Lsgn.

Bleiborfluorid $Pb(BFl_4)_2$. In H_2O und Alk. nur theilweise und unter Abscheidung eines basischen Salzes lösl. Krystalle ähnlich dem Baryumsalz.

Kupferborate werden aus $CuSO_4$ durch Borax als grüne Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung gefällt. In der Kälte gefällt: 9Cu, $5B_2O_3 + 9H_2O$; in der Hitze: 11CuO, $5B_2O_3 + 11H_2O$. Enthalten meist etwas Cu- oder Alkali-Salz beigemengt (H. Rose l. c.).

Kupferborfluorid $Cu(BFl_4)_2$. Hellblaue, zerfliessliche Nadeln.

Silberborat $AgBO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ aus kalten, konz. Lsgn. von neutralem Alkaliborat durch $AgNO_3$ (H. Rose, P. A. **19**. 153) gefällt. Weisser bis gelblicher Niederschlag (etwas freies Ag_2O enthaltend), dem sich durch Auswaschen fast alle H_3BO_3 entziehen lässt. Durch Vermischen der siedenden Lsgn. entsteht braunes Ag_2O.

$2AgBO_2 + 4H_2O$ wird aus konz. Lsgn. von 2 Mol. $AgNO_3$ und 1 Mol. Borax weiss gefällt.

Gadebusch.

Aluminium.

Al; AG. 27,04, MG. 54,08, W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. Die am längsten bekannte Verbindung des Al ist der Alaun, welchen die Alchemisten als eine Verbindung von Schwefelsäure mit einer Erde betrachteten. Die eigenthümliche Natur der Thonerde wurde 1754 von Marggraf erkannt (Mém. Berl. 1754). Die ersten Versuche zur Abscheidung des Al aus der Thonerde und anderen Aluminiumverbindungen machte 1807 Davy. Er konnte jedoch die Thonerde weder durch den elektrischen Strom noch durch K zerlegen. Owsted (Overs. over. d. K. Danske Vidensk. Selbsk. Forhandl. 31. Mai 1824 bis 31. Mai 1825) will 1824 durch Zersetzen von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam, ein Aluminiumamalgam und aus diesem Al erhalten haben. Wöhler (P. A. **11.** 146) konnte auf diese Weise das Metall nicht erhalten, erhielt aber 1827 durch Einwirken von K auf das Chlorid das Metall als graues Pulver und später (1845) als zinnweisse, hämmerbare Metallkügelchen (A. **53.** 422). 1854 veröffentlichte St. Claire-Deville (C. r. **38.** 279 und 557; **39.** 321; **40.** 1296; J. pr. **61.** 386; **62.** 83; **63.** 113; **64.** 219; D. **140.** 76; Z. **1856.** 1) verschiedene Abhandlungen über die Darstellung von Al. Er benutzte Na statt K zur Reduktion. Gleichzeitig gelang es Bunsen (P. A. **92.** 648), Al durch Elektrolyse aus Al_2Cl_6NaCl zu erhalten. Das pulverförmig abgeschiedene Al schmolz er zusammen, indem er in das Bad des Doppelsalzes soviel NaCl eintrug, dass der Schmelzpunkt der Salzmasse nahezu der des Silbers war. Die Elektroden waren Kohlenspitzen. Kurz darauf stellte Davy (C. r. **39.** 901) unter Benutzung von Platinelektroden das Metall elektrolytisch dar. Duvivier (C. r. **38.** 1066) schmolz Disthen zwischen Kohlenspitzen, die mit einer Batterie von 80 Bunsenelementen verbunden waren.

Vorkommen. Al findet sich nur in Verbindungen, namentlich mit O als Thonerde; Silikate des Al bilden einen grossen Bestandtheil unserer Gesteinsmassen. Reines Al_2O_3 findet sich als Korund, Saphir, Rubin, Thonerdehydrat als Diaspor in Sibirien und im Bauxit, Verbindungen mit Fluor als Kryolith $Al_2Fl_6 . 6NaFl$ (monoklin); Topas (rhombisch) $5Al_2SiO_5 . Al_2SiFl_{10}$; Wavellit (rhombisch) ist $Al_3P_4O_{19} . 12H_2O$; Aluminit $Al_2SO_6 . 9H_2O$; Alunit $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 . 2Al_2H_6O_6$. Zu den

Silikaten gehören die Feldspathe: Orthoklas $K_2Al_2Si_6O_{16}$, Albit $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, Anorthit $Ca_2Al_4Si_4O_{16}$ etc., die Glimmer von schwankender Zusammensetzung, die Chlorite, Granat etc., der Porzellanthon (Kaolin) $H_4Al_2Si_2O_9$ und die gewöhnlichen Thone; ein schwefelhaltiges Produkt ist der Lapis Lazuli. Aluminiumverbindungen finden sich auch in vulkanischen Quellen, Solfataren etc., in der Asche der Pilze, Flechten und Moose.

Technische Darstellung. Nach Wöhler (P. A. **11**. 146) wird fein gepulverter Bauxit mit calcinirter Soda im Flammenofen stark erh. (480 kg Bauxit auf 300 kg 98gradiger Soda. Muspratt 4. Aufl. **1888**.) Das gebildete Natriumaluminat wird durch Auslaugen mit warmem H_2O vom Eisenoxyd getrennt, mit CO_2 zersetzt, das abgeschiedene Thonerdehydrat von der anhaftenden Sodalsg. befreit und mit NaCl und Holzkohle gemischt. Aus dem mit H_2O angerührten Brei formt man Stücke, trocknet sie bei 150°, erh. dann in feuerfesten Thonretorten bis zur Rothglut und leitet dann Cl ein. Man erhält Aluminiumnatriumchlorid, welches sich verflüchtigt und in irdenen Töpfen kondensirt wird. Man mischt nun 100 kg Doppelchlorid, 45 kg Kryolith und 35 kg Na, und zwar in der Weise, dass man das Na in drei gleichen Theilen in flache Blechgefässe vertheilt und das Gemisch des Doppelchlorids und Kryoliths in vier gleiche Theile theilt. Drei derselben werden mit je einem Theil Na vermischt, ein Theil bleibt für sich. In den zur schwachen Rothglut erh. Reduktionsofen bringt man rasch die drei Na enthaltenden Gefässe und dann das Gemisch von Doppelchlorid und Kryolith hinein. Nach Beendigung der anfangs heftigen Reaktion erh. man unter öfterem Umrühren. Nach drei Stunden sammelt sich das Al unter der flüssigen Schlacke an (D. **171**. 51 und 232; W. J. **1863**. 10).

Henry H. Gadsden in London (D.R.P. 27551 und 27552. 1883) reduzirt Al aus Fluoraluminium mittelst Na-Dampf. Man formt Stücke aus einer Mischung von gleichen Theilen Bauxit und Korund mit 10% Fluornatrium und Flussspath, nachdem man das Pulver zuvor mit 10% Holzkohle und NaCl als Flussmittel versetzt hat. Die Na-Dämpfe werden aus Na_2CO_3 und Kohle erzeugt. Besser behandelt man das Fluorid in einer Retorte mit Cl, leitet das abdestillirende Aluminiumchlorid zur Reinigung über Eisendrehspähne und zersetzt in obiger Weise (Gerhard, Engl. Pat. 2980/1856). Man behandelt Aluminiumfluorid für sich oder mit anderen Fluoriden in einem geschlossenen, stark erh. Ofen mit H. Das Fluorid befindet sich in Schalen, welche von Eisenspähnen umgeben sind, um HFl aufzunehmen. W. Johnson verwendete die Dämpfe von Cd, Zn, Hg (Engl. Pat. 751/1854).

Nic. Basset (Génie industr. 1864. **1**. 152; W. J. **1864**. 19) benutzt Zn zur Abscheidung von Al aus Chloraluminiumnatrium. Er schmilzt 3 Thle. Chloraluminium-Chlornatrium in einem Tiegel oder Ofen, setzt 2 Thle. gekörntes Zn hinzu und erh. eine Stunde lang auf stärkste Rothglut. Die gewonnene Legirung enthält nahezu gleiche Theile Al und Zn, sie wird mit dem Doppelchlorid unter Zusatz von Flussspath bei Weissglut umgeschmolzen, wo das Zn verflüchtigt wird. Dullo (W. J. **1865**. 16) und Wedding (Verhandl. d. V. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preussen **1865**. 51) haben das Verfahren geprüft und empfohlen.

Benzon (Engl. Pat. 2753/1858) erhält durch starkes Glühen von Thonerde mit Kohle bei Gegenwart von Cu, Fe (auf Al elektropositiv) Aluminiumlegirungen.

Fleury (Ch. N. **1869**. 162; Z. **1869**. 6) will reine Thonerde mit Kohlenstoff reduzirt haben. Er formt aus einem Brei von Thonerde, Theer, Harz, Petroleum etc. Kugeln und erh. diese in einem Strome von Kohlenwasserstoffgas (1,5 bis 2 Atm. Druck) bis zur Rothglut. Die Masse wird mit Zn geschmolzen und letzteres dann abdest.

W. P. Thomson (Engl. Pat. 2101/1879) stellt Al aus dem Chlorid mittelst Fe oder in Verbindung mit H oder Kohle dar. Der Prozess wird in einem dem Bessemer-Konverter ähnlichen Apparate mit zwei Abtheilungen vorgenommen. In der einen wird das Fe geschmolzen und dann in die andere durch Neigen des Apparates gebracht. In diese Abtheilung führen zwei Röhren, durch welche einestheils H oder Kohlenwasserstoff, anderentheils Aluminiumchlorid-Fluorid oder das Doppelchlorid in geschmolzenem oder dampfförmigem Zustande eingeführt wird. Es wird HCl bezw. HFl gebildet, welche mit Fe in Verbindung treten. Es entweicht dann aus dem Konverter H und Fe_2Cl_6, während Al und Kohle zurückbleiben. Dieses Gemenge wird in die andere Abtheilung gebracht, die Kohle durch einen Luftstrom verbrannt und dann der ganze Reduktionsprozess wiederholt. Ist das Fe fast aufgebraucht, so wird H allein zur Reduktion benutzt. Dieses Al ist eisenhaltig. Ob in der That aus dem Aluminiumchlorid Al neben HCl entsteht, ist fraglich; denn der Körper müsste durch metallisches Al viel leichter zersetzt werden als durch Fe. Bei der Bildung von Aluminiumchlorid wird bedeutend mehr Wärme frei (321,9 cal.) als bei der Bildung des Fe_2Cl_6 (192,6 cal.).

Nach J. Morris in Uddingston (D.R.P. 22150 und Engl. Pat. 1058/1882 soll sich Al durch Erhitzen von Thonerde und Kohle in einer CO_2-Atmosphäre herstellen lassen.

Seymour und Brown (Engl. Pat. 1639/1884) erh. ein Gemisch von natürlichen Aluminiumverbindungen mit Zinkerzen, Kohle und einem Flussmittel.

Nach Niewerth in Hannover (D.R.P. 27142) wird Thonerde und schwefelsaure Thonerde mit Na_2CO_3, Kohle, S und Flussmitteln erh.

Frishmuth (Ver.St.P. 282622; D. **254**. 388) erzeugt Al durch Glühen von Korund mit kohlenstoffhaltigen Stoffen, während Na-Dampf darüber geleitet wird Ebenso will Henne (D.R.P. 32644) künstliches Aluminiumoxyd oder Schmirgel mittelst Na-Dampf reduziren.

Nach Foote (Engl. Pat. 4930/1883) wird in zwei verschiedenen Gefässen Na-Dampf und eine flüchtige Aluminiumverbindung aus einem Thonerdemineral entwickelt und in einem dritten Gefässe gemischt, wobei Al resultirt.

E. A. Wilde (Engl. Pat. 3260/1878) schmilzt Alaun mit Pb und einem Flussmitttel zusammen (D. **231**. 480).

Nach Petitjean (London. Journ. of Arts **1858**. 282; W. J. **1858**. 1) wird Schwefelaluminium im glühenden Zustande durch Kohlenwasserstoff zersetzt. Er erhält das Schwefelaluminium durch Leiten von CS_2-Dampf über glühende Thonerde.

Aumenge (Engl. Pat. 461/1858) erh. in einer reduzirenden Atmosphäre ein Gemisch von Schwefelaluminium mit soviel wasserfreiem

Aluminiumsulfat, dass der darin enthaltene O ausreicht, um den S in SO_2 zu verwandeln.

Corbelli in Florenz (Rep. of pat. invent. **1858.** 300; W. J. **1858.** 2) will Al durch Erhitzen von fein geschlämmtem und nachher getrocknetem Thon mit Blutlaugensalz und NaCl erhalten haben. Deville bekam auf diese Weise kein Al.

Knowles (Rep. of pat. invent. **1858.** 249; W. J. **1858.** 1) zersetzt Chloraluminium bei hoher T. durch Cyankalium.

Lauterborn (D.R.P. 14495/1880) zerlegt Kryolith durch Kochen mit H_2O in Fluornatrium und Fluoraluminium, wandelt letzteres durch Schwefelcalcium in Schwefelaluminium um und erh. dieses mit Fe. — Derselbe gibt später eine Methode an, nach welcher schwefelsaure Thonerde durch Sb und Kohle zersetzt wird.

Nach Niewerth in Hannover (D.R.P. 26182/1882) werden äquivalente Mengen Ferrosilicium und Fluoraluminium bis zum Schmelzen erh. Es wird dann flüchtiges Fluorsilicium und Eisen-Aluminium-Legirung gebildet, welche man durch Schmelzen mit Cu in die Kupferlegirung überführt.

J. B. Thompson und W. White (D.R.P. 42578) schichten auf den Boden eines Tiegels 3 Thle. Na und 4 Thle. gepulverten Kryolith übereinander und erh. bis auf 100°. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen noch mit 4 Thln. Aluminiumchlorid versetzt und dann in einem Ofen reduzirt (Z. f. angew. Chem. **1888.** 169).

L. Grabau (Engl. Pat. 14356) stellt zunächst aus Thonerdesulfat und Kryolith Fluoraluminium dar und erh. dasselbe mit Na. Um die Reduktionsgefässe vor dem flüssigen Aluminiumnatriumfluorid zu schützen, wählt er das Verhältniss zwischen Al_2Fl_6 und Na so, dass das leichtflüssigste Salz ($Al_2Fl_6.6NaFl$) entsteht, dass also 6 Na auf 1 Al_2Fl_6 kommen. Das Fluoraluminium wird vorher auf 600° erw. und auf das geschmolzene Na geschüttet. Die Reaktion tritt sofort ein. Grabau schlägt vor, die Wandungen der Reduktionsgefässe abzukühlen, damit das Fluoraluminiumnatrium erstarrt und so die Wandung ausfüttert (Z. f. angew. Chem. **1888.** 708; **1889.** 149). Später sagt er, dass man nur kalte bezw. unerhitzte Gefässe anzuwenden braucht.

Gebr. Brin stellen zunächst Aluminiumstahl dar, indem sie Thonerde mit einem Flussmittel, Roheisen und Coaks in einem Schachtofen bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzen (Eng. and Min. J. **46.** 346).

R. E. Green (Engl. Pat. 5914/1889) leitet Generatorkohlenwasserstoffe durch ein Rohr, vor dessen Mündung zunächst Holzkohle, Coaks etc., dann eine Mischung von Aluminiumfluorid oder dessen Alkalidoppelfluoriden mit SiO_2 und gepulverter Holzkohle sich befinden. Das Ganze bedeckt er mit Kalk und erh. eine Stunde auf Rothglut.

Castner (Eng. and Min. J. **46.** 129; Z. f. angew. Chem. **1888.** 588) in Oldbury stellt Na aus Eisencarbid (FeC_2) und NaOH dar. Der Reduktionsofen wird auf 1000° erh. und durch einen Trichter 12,5 kg Na, 40 kg Aluminiumdoppelchlorid und 15 kg Kryolith als Flussmittel eingegeben. Die Herstellungskosten von 1 kg Al sollen nur 25 bis 30 Mark betragen. Das Doppelchlorid stellt er nach einer besonderen Methode eisenfrei dar (D.R.P. 52770; Z. f. angew. Chem. **1889.** 458).

Nach C. Netto (D.R.P. 45198) werden 100 Thle. Kryolith und 30 bis 100 Thle. verknistertes Kochsalz in geschlossenen, feuerfesten

Thontiegeln bis zur Rothglut erh. Sobald die Masse fliesst, setzt man 35 Thle. Na hinzu und taucht es mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung unter (Z. f. angew. Chem. **1888**. 705). Nach einem späteren Patent stellen C. Netto und C. Winkler Kryolith künstlich durch Schmelzen von NaFl mit Aluminiumsulfat dar.

Elektrolytische Darstellung. Bunsen erh. das geschmolzene Doppelchlorid von Aluminiumchlorid-Chlornatrium in einem Tiegel, welcher durch eine fast bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei Kammern getheilt ist. In dieselben tauchen die Pole einer Batterie von zehn Kohlen-Zink-Elementen. Die +Elektrode ist glatt, während die —Elektrode spatelförmig und mit tiefen Einschnitten versehen ist, in welchen sich das geschmolzene Al ansammelt. Das anfangs pulverförmig abgeschiedene Al wird unter NaCl zusammengeschmolzen.

St. Claire-Deville (C. r. **39**. 901) stellt durch Erhitzen aus 2 Thln. Chloraluminium und 1 Thl. wasserfreiem NaCl ein Aluminiumbad her, welches in einem glasirten Porzellantiegel auf 200° gehalten wird. Auf der —Platinelektrode scheidet sich Al als grauer Ueberzug ab. Der +Pol (Kohle) ist von dem —Pol durch eine geschmolzene Schicht Doppelsalz getrennt. Die Zersetzung geht schon bei Anwendung zweier Elemente vor sich. An der Kohle entweicht Cl unter gleichzeitiger Abscheidung von Chloraluminium, welches durch öfteres Hinzufügen von NaCl wieder in das Doppelchlorid verwandelt wird. Das ausgeschiedene Al wird öfter von der Elektrode entfernt und in einem Porzellantiegel geschmolzen.

Thomas und Tilloy (Engl. Pat. 2756/1855) zersetzen eine Lsg. von Alaun und Cyankalium. Wird zur Herstellung von Al-Legirungen empfohlen, indem das betreffende Metall gleich als Elektrode dient.

Nach Corbelli werden äquivalente Mengen von wässerigen Thonerdesulfat- und Chlorcalciumlsgn. zusammengemischt, filtrirt und in nicht leitenden Gefässen, in welchen der Boden mit Hg bedeckt ist, elektrolysirt (Engl. Pat. 507/1858).

Monckton (Engl. Pat. 264/1862) will im Reduktionsofen mit Hilfe des elektrischen Stromes Thonerde durch Kohlenstoff zu Al reduziren; Gauduin eine Schmelze von Kryolith und NaCl durch den galvanischen Strom zersetzen.

Berthaut (Engl. Pat. 4087/1879) benutzt dynamoelektrische Maschinen zum Zersetzen des geschmolzenen Doppelchlorids. Als +Elektrode dient ein Gemisch von Kohle und Thonerde.

R. Grätzel in Hannover (D.R.P. 26962/1883) benutzt metallene, meistens gusseiserne Schmelzgefässe, die zugleich als —Elektrode dienen. In diesen Gefässen befindet sich, umgeben von einem isolirenden Mantel, der +Pol (Kohle und Thonerde). Ausserdem münden in das Schmelzgefäss zwei Röhren zum Zu- und Ableiten eines reduzirenden Gases. Der Mantel der +Elektrode trägt unten Oeffnungen, damit das geschmolzene Doppelchlorid zur Kohlenelektrode gelangen kann. Um das Schmelzbad wieder zu regeneriren und die elektrische Spannung zu vermindern, sind neben der Kohlenelektrode in einem Einsatze Platten oder Stäbe aus äquivalenten Mengen von Kohle und Thonerde (oder Magnesia) eingesetzt.

Nach Fischer sind diese Platten unpraktisch, da der elektrische Widerstand zu gross ist; es sei denn, dass sie als Elektroden dienen.

J. Braun (D.R.P. 28760) will Al durch Elektrolyse einer Alaunlösung vom SG. 1,03 bis 1,07 unter Anwendung einer unlösl. Anode darstellen. Die frei werdende H_2SO_4 soll durch Alkali neutralisirt und um die Ausfällung der Thonerde zu verhindern, Weinsäure zugesetzt werden. Für ein Bad von 1 bis 20 l sollen zwei etwa 20 cm hohe Bunsenelemente angewendet werden. F. Fischer (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **1884**. 557) bestätigt diese Angabe nicht.

Nach Lossier (D.R.P. 31089) wird aus natürlichen Thonerdesilikaten, wie Fluoraluminium, oder aus einem Gemisch von Fluoraluminium und Chloriden der Alkalien, im geschmolzenen Zustande, das Al abgeschieden.

Kleiner-Fiertz in Zürich (D.R.P. 42022) zerlegt Doppelfluorverbindungen wie Kryolith durch den elektrischen Lichtbogen. Die Gefässe, in denen die Reduktion vorgenommen wird, sind mit Bauxit oder Thon ausgefüttert, und die Kohlenelektroden werden so eingeführt, dass der Lichtbogen im Innern des Gefässes entsteht (Z. f. angew. Chem. **1888**. 142).

Nach Diehl (Engl. Pat. 813/1889; Z. f. angew. Chem. **1890**. 365; Z. **1890**. 350) werden Alkalifluoride oder deren Doppelsalze mit Alaun, einem Alkalisulfat und NaCl in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen. Das beim Behandeln mit Wasser zurückbleibende Fluorid ($Al_2Fl_6.NaFl$) wird mit NaCl zusammengeschmolzen und elektrolysirt.

Winkler (D.R.P. 45824) will geschmolzenes Thonerdephosphat oder Borat zwischen Kohlenelektroden unter Ersatz der Thonerde zerlegen.

Nach Nahnsen und Pfleger (D.R.P. 46753) soll Al und Mg aus bis auf 4° abgekühlten wässerigen Thonerdelsgn. elektrolytisch abgeschieden werden. Um die Lsgn. konz. zu erhalten, soll man die +Elektrode mit dem Oxydhydrat des betreffenden Metalls bestreichen.

Feldmann (Engl. Pat. 12275/1887) elektrolysirt Doppelfluoride von Al und einem alkalischen Erdmetall oder zersetzt dieselben durch Strontiumchlorid.

Das Verfahren von Héroult wurde zuerst in Neuhausen in der Schweiz (Schweiz. Bauztg. **1888**. 28) und später in Troyes bei Grénoble ausgeführt. Der Schmelzofen besteht aus einem isolirten eisernen Kasten, der stark mit Kohlenplatten ausgefüttert ist und Kupferstifte besitzt, die mit dem —Pol verbunden sind. Den +Pol bildet ein Bündel Kohlenstäbe, die an einem Rahmen aufgehängt sind. Zur Einleitung des Prozesses bringt man Kupferbrocken in den Tiegel, welche durch Einhängen des Kohlenbündels geschmolzen werden, und fügt dann die Thonerde hinzu. Der O der Thonerde geht nun an die Kohlenstäbe und bildet CO, während Al in das Cu einschmilzt. Nach Massgabe der fortschreitenden Metallgewinnung wird der Tiegel entweder mit Cu oder Thonerde beschickt. Der Stromwiderstand wird durch Höher- oder Tieferstellen des Kohlenbündels geregelt. Ausser Legirungen stellt man auch reines Al dar.

In Troyes bei Grénoble (Industries **1890**. 409 und 499; Z. f. angew. Chem. **1890**. 400; W. J. **1890**. 347) benutzt man einen mit Holzkohle gefütterten Tiegel, dessen Boden eine Metallplatte als —Elektrode trägt.

Die +Elektrode ist wieder ein Kohlenblock. Man bringt zunächst etwas Kryolith in den Tiegel und nach dem Schmelzen desselben nach und nach die Thonerde. Das sich auf dem Boden ansammelnde Metall wird alle 24 Stunden abgelassen. Dasselbe enthält 97,5 bis 99% Al.

Das käufliche Al ist nicht rein, sondern enthält stets etwas Si und Fe, sowie geringe Mengen Pb und Cu.

	1	2	3	4	5
Al	96,16	98,34	97,20	97,4	97,6
Si	0,47	0,04	0,25	1,0	0,4
Fe	3,37	1,62	2,40	1,3	1,4
Cu	—	—	—	0,1	0,4
Pb	—	—	Spur	0,2	0,2

1 Pariser nach Dumas; 2 und 3 von Morin & Comp.; 2 nach Kraut, 3 nach Sauerwein; 4 und 5 reinste Handelswaare nach W. Hampe (A. **183**. 78 und 79).

Nach Rammelsberg ist Si im Al theils als Verbindung enthalten, beim Behandeln mit HCl SiO_2 und Siliciumwasserstoff bildend, theils, wie Graphit dem Fe, mechanisch beigemengt. Aus Kryolith mit Na dargestelltes Al ergab:

Unlösl. Si	9,55	1,85%
Si gelöst	0,17	0,12 „
Si im Wasserstoffgas . .	0,74	0,58 „

Nach J. W. Mallet (Am. Soc. **1882**. 147) stellt man ganz reines Al aus käuflichem (96,89%) dar durch Bildung des Bromids, fraktionirte Dest. desselben und dann durch Reduziren mittelst Na in einem aus Al_2O_3 und Natriumaluminat hergestellten Tiegel.

Die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft liefert jetzt ziemlich reine Handelssorten, wie folgende Tabelle ergibt:

Qualität	Al	Si	Fe
0	99,90	0,06	0,04
I	99,61	0,18	0,21
I	99,33	0,53	0,14
I	99,25	0,56	0,19
II	96,79	1,84	1,37
II	97,65	0,94	1,41
II	96,22	1,63	2,15
II	94,32	3,25	2,43
II	92,84	3,82	3,34

Physikalische Eigenschaften. Al ist zinnweiss, als Pulver grau, geschmack- und geruchlos, sehr hämmerbar und ziehbar, so dass es sich in dünne Blättchen schlagen lässt (Blattaluminium). Die Zugfestigkeit des reinen Al vermindert sich nach Le Chatelier bedeutend beim Erwärmen. Er fand:

T.	15°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	460°
Zugfestigkeit . .	18,7	15,2	12,9	10,1	7,7	5,8	3,8	2,4	1,6

Die Zugfestigkeit des ausgeglühten Drahtes steht zwischen der von Zn und Sn, die des kaltgehämmerten kommt nach v. Burg (D. **151**. 286; Z. **1859**. 12) der des Cu nahe. Nach Barlow (W. J. **1882**. 123) beträgt die Zugfestigkeit des Al 1892 kg für 1 qcm, die Dehnbarkeit 2,5%. Die Härte des gegossenen Metalls ist ungefähr die des Ag, die des gehämmerten etwa die des weichen Fe, nach öfterem Hämmern, Walzen oder Ziehen erh. wird es weicher und geschmeidiger. S. 700° (Heeren, Ch. C. **1856**. 327), nach Pictet (C. r. **88**. 1317) 600° und nach van der Weyde 850° (Knight's Dict. of mechanics, vergl. auch Carneley, Melting and Boiling point tables I. 2. London 1885). Reines Al schmilzt leichter als unreines. Es lässt sich nicht verdampfen. Al zeigt oft kryst. Struktur (Octaëder), es schmilzt sehr langsam, besitzt geschmolzen einen schönen Glanz, es ist sehr dünnflüssig und füllt die feinsten Kanäle aus. Dickflüssigkeit ist immer ein Zeichen starker Verunreinigung durch Fe oder Si, Wo, B. Man kann Al in Thontiegeln schmelzen, ohne dass es siliciumhaltig oder spröde wird, vorausgesetzt, dass kein Flussmittel angewendet wird und die T. nicht weit über den S. geht (Tissier, C. r. **43**. 1187; **44**. 64; J. pr. **71**. 76). Das letztere gilt auch von Fe-Tiegeln. Sicherer verfährt man, wenn man beim Schmelzen die Tiegel mit reiner Kohle oder dem Gemisch eines indifferenten Oxydes mit Theer ausfüttert (Z. f. angew. Chem. **1890**. 484). Nach Dumas hält Al H eingeschlossen, welcher beim Erhitzen im Vacuum bis zur Rothglut plötzlich entweicht. Der Klang des Al gleicht dem des Krystallglases (Deville, Monit. scientif. **1868**. 924; Z. **1868**. 7). SG. des geschmolzenen Al 2,56, des gehämmerten 2,67. Nach Deville 2,56, gewalzt 2,65, Hirzel (gehämmert) 2,75 bei 4,5°; als Draht 2,664 bis 2,67, bei 6 bis 9° (H. Buff). Mallet (Ch. N. **46**. 178; Am. Soc. **1882**. 147) fand für chemisch reines Al das SG. 2,583 bei 4°. Karmarsch fand für gegossenes käufliches Al das SG. 2,73 bis 2,769, bei dickem Blech 2,77, bei dünnem 2,798. Die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen (Schweiz) gibt für ein dort hergestelltes Reinaluminium I, geschmiedet oder gehämmert, das SG. 2,68 bei 22°, gegossen 2,64 und gezogen 2,70 an. Spez. Wärme nach Regnault 0,21224, nach Kopp 0,202, nach Louguinine (A. ch. [5] **27**. 398) 0,218107, die des ganz reinen Metalls nach Mallet 0,2253. Dieselbe übertrifft die der meisten Metalle, was dem geringen AG. entspricht. Al leitet die Wärme etwas besser als Zn. Nach Calvert und Johnson ist das Wärmeleitungsvermögen 665, wenn das des reinen Ag 1000 ist. Die lineare Ausdehnung beim Erwärmen zwischen 0° und 100° beträgt 0,002218 (Calvert und Johnson). Nach Fizeau (C. r. **68**. 1125) ist der lineare Ausdehnungskoeffizient für 40° 0,00002313, der bei einer T.-Erhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs des Koeffizienten 2,29 (in Hundertmillionteln), die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100° = 0,002336.

Das Flammenspectrum ist nur schwach. Das Funkenspectrum (Thalén, Kirchhoff, Lecoq de Boisbaudran) enthält verschiedene helle, nahe an einander liegende Linien, von denen die mit den Wellenlängen 6423 und 6425 im Roth, sowie 4661 und 4662 im Blau am hellsten sind. Es zeigt ausserdem Linien im Ultraviolett.

Al ist sehr schwach magnetisch, es leitet die Elektrizität etwa

achtmal besser als Fe (Deville), die Wärme etwas leichter als Zn (Phil. trans. 1858. **2.** 349; W. J. **1859.** 115). Nach Poggendorff (P. A. **97.** 643) ist die Leitungsfähigkeit 51,3, wenn die des Cu 100, nach Matthiessen (P. A. **103.** 428) 33,74 bei 19,6°, wenn die des Ag 100 ist. Umgekehrt ist der Leitungswiderstand eines Al-Drahtes 210,9 (bei reinerem 199,6), wenn der eines entsprechenden Ag-Drahtes 100 ist (Buff, A. **102.** 273). Nach Siemens ist die elektrische Leitungsfähigkeit 31,726 bei 0°, nach Bénoit 30,86 bei 0°, nach Lorenz 20,97 bei 0° und 16,15 bei 100°, immer bezogen auf Hg von 0° als Einheit. Für die Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit von der T. folgt aus Beobachtungen von Bénoit die Formel: $l = l_0 (1 \pm 0{,}003876\, t + 0{,}00001371\, t^2)$, wo t die T., l_0 die Leitungsfähigkeit bei 0° bedeutet (Landolt und Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1883). Die Stellung des Al in der Volta'schen Reihe wurde von Wheatstone geprüft. In KOH ist es — dem Zn gegenüber, + dem Cd, Sn, Pb, Fe, Cu und Pt gegenüber. Mit Cu bildet es eine kräftige Kette von einiger Beständigkeit. In HCl sind Zn und Cd + gegen Al. In verd. HNO_3 und verd. H_2SO_4 sind von den genannten Metallen nur Pt und Cu — gegen Al. In Berührung mit konz. HNO_3 wird Al passiv und erregt dann in Berührung mit gewöhnlichem Al einen elektrischen Strom (Wöhler, A. **204.** 118). In der thermoelektrischen Reihe steht Al zwischen Zn und Pb, nach Thomson hinter Bi.

Chemische Eigenschaften. Reines Al verändert sich weder an feuchter noch trockener Luft, das unreine wird matt (J. pr. **81.** 320). Selbst das dünnste Blatt-Al hält sich lange unverändert. Elektrolytisch gefälltes, sehr fein vertheiltes Al oxydirt sich allmählich an der Luft. Dichtes Al wird selbst beim Schmelzen in O nur oberflächlich oxydirt, pulveriges verbrennt beim Glühen zu Al_2O_3, Blatt-Al verbrennt an der Spiritusflamme mit grossem Glanz (A. **113.** 248). Draht lässt sich in O entzünden, brennt aber nicht fort. Durch H_2O wird kompaktes Al erst bei Hellrothglut langsam verändert; in Pulver- und Blattform wird es beim Kochen im H_2O unter Entwickelung von H oxydirt.

Bei hoher T. verbindet sich Al mit S, Se, Te, P, As, Si. Nach Wöhler soll Blatt-Al in Cl leicht verbrennen, nach Böttger entzündet es sich nur, wenn es um eine messingene Klaviersaite mit unächtem Blattgold zusammen gewickelt wird.

Verd. H_2SO_4 wirkt äusserst langsam auf Al ein, erh. konz. H_2SO_4 löst es unter Bildung von SO_2. Es wird weder von verd. noch konz. HNO_3 angegriffen (Deville, Heeren, Buff). HCl und ätzende Alkalien lösen es leicht unter Entwickelung von H. Beim Lösen von siliciumhaltigem Al geht ein Theil des Si als übelriechender SiH_4 gasförmig fort, die Hauptmasse desselben bleibt in Form graphitartiger, schillernder Blättchen zurück, die sich bei längerem Kochen mit NaOH in Lsg. bringen lassen. NH_3 greift Al langsam an.

Verd. organische Säuren sind in der Kälte ohne Einfluss auf Al. 4% Essigsäure und 1% Citronensäure machten nach mehrtägigem Stehen in der Kälte nicht die geringste Einwirkung geltend, auch nicht bei Gegenwart von NaCl (Schrift. d. Al.-Industr.-Aktienges. in Neuhausen). Erst nach 14stündigem Kochen mit NaCl und 4% Essig-

säure verlor ein Blech von 1 qdm Fläche und 24,7426 g Gewicht 47 mg. Fe verlor unter denselben Umständen 900 mg an Gewicht. Sn, Ag und besonders Cu werden viel stärker angegriffen (Laboratorium Neuhausen). Salpetersaure Metallsalze werden durch Al äusserst langsam zersetzt, aus den salzsauren Lsgn. wird rasch das elektronegativere Metall ausgeschieden. Am leichtesten fällt Al Metalle aus alkalischer Lsg.

Kohlensaure und schwefelsaure Alkalien oxydiren Al augenblicklich. Beim Erhitzen mit Soda auf Weissglut wird Na verflüchtigt und Thonerde, Stickstoffaluminium und Kohle gebildet (Mallet, J. **1876**. 238). Borax und kieselsaure Salze werden durch Al zersetzt, indem B und Si in das Al gehen und dasselbe spröde und grau machen. Kryolith wirkt lösend auf Al unter Bildung von Al-reichen Subfluorüren (Z. f. angew. Chem. **1890**. 433). Schmelzendes KOH wird von Al bei sehr hoher T. unter Verflüchtigung von K zersetzt (Deville, J. **1857**. 152). Von schmelzendem KNO_3 wird Al erst bei Weissglut oxydirt. Erh. man CaO, BaO, SrO mit Al stark, so findet ein Verlust an Erdalkalien bezw. deren Metall statt (Mallet, Soc. 1876. 2. 349, 354; A. **186**. 155; **190**. 62). Die Oxyde von Fe, Pb, Cu, Mn und Zn werden bei lebhafter Rothglut von Al noch nicht zersetzt. Man kann selbst unreines Al durch Abtreiben mit Pb reinigen, wenn auch unter bedeutenden Verlusten. Erst bei starker Rothglut werden Oxyde des Fe und Cu durch Al zersetzt, MgO nur unbedeutend (Aumann, Ch. N. 38. 108). Al verdrängt den C aus seiner Lsg. im Fe und verwandelt ihn in Graphit (H. M. Howe, Eng. and Min. J. **50**. 218).

Al fungirt in seinen Verbindungen stets als 6werthiges Doppelatom, Al = Al, in welchem je eine Verwandtschaftseinheit jeder der beiden Atome dazu dient, um das andere Atom zu binden. Das einfache Atom müsste demnach vierwerthig sein, was auch die D des Al_2Cl_6 (9,34) bestätigt. Dagegen spricht die Verbindung des Aluminiummethyl $Al(CH_3)_3$ (Buchton und Odling, A. ch. Suppl. **4**. 112), welches Al als dreiwerthig erscheinen lässt. Ebenso die Aehnlichkeit mit den Indium-, Gallium- und Fe-Verbindungen und der Isomorphismus ihrer Doppelsulfate der Alaune.

Das AG. wurde von Berzelius (Berzelius, 3. Aufl. **5**. 127) durch Glühen von Aluminiumsulfat zu 27,31 gefunden, nach Tissier (C. r. **46**. 1105) durch Ueberführen gewogener Mengen Al in Al_2O_3 zu 27,16, nach Dumas (A. ch. [3] **55**. 151) durch Analyse des Al_2Cl_6 zu 27,5; nach Mallet (Ch. N. **41**. 212, 285) durch Fällung des Bromaluminium mit $AgNO_3$ und durch Messen der beim Lösen von Al in NaOH entwickelten H zu 27,02. Nach L. Mayer und Seubert 27,04.

Anwendung. Al dient als Raffinationsmittel für Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, weil es die Oxyde dieser Metalle zersetzt, zu Küchengeschirr und Feldflaschen, zu Massstäben und feinen Gewichten, wegen seines geringen SG. zu sehr vielen Instrumenten und Apparaten, bei denen es auf Leichtigkeit ankommt, zu Gebissen, Kanülen, zu Booten, Truppenausrüstungsgegenständen, als Blatt-Al, zu Kunst- und Luxuswaaren und zur Herstellung von Legirungen, von denen die mit Cu (Aluminiumbronze) die wichtigsten sind.

Aluminium und Sauerstoff.

Aluminiumoxyd.

Thonerde, Alaunerde.

Al_2O_3; MG. 101,96; 100 Thle. enthalten 53,04 Al, 46,96 O.

Vorkommen. Findet sich als Korund (hexagonal) in Dihexaëdern oder sechsseitigen Pyramiden kryst., durch Cr roth gefärbt als Rubin, (durch Co?) blau als Saphir. Gelbe Krystalle nennt man orientalische Topase, violette orientalische Amethyste; durch Fe undurchsichtige gemeinen Korund. Die in Kleinasien, auf Naxos und in Massachusetts vorkommende kryst. Felsmasse, Eisenoxyd und Kieselsäure beigemengt enthaltend, nennt man Smirgel (Schleif- und Polirmittel). Als Säure fungirt die Thonerde im Spinell (Magnesiumaluminat) und im Gahnit (Zinkaluminat). Von den Salzen ist am weitesten in der Natur das Thonerdesilikat verbreitet (s. Aluminium).

Bildung und Darstellung. Al_2O_3 entsteht im amorphen Zustand durch Glühen von Thonerdehydrat oder Aluminiumsalzen (Sulfat, Ammoniakalaun), durch Erhitzen von Al an der Luft. Entwässerter Kalialaun wird zwei Stunden auf Rothglut erh., der Rückstand mit H_2O ausgelaugt, mit Sodalsg. (0,1 des Alauns) gemischt, getrocknet, geglüht, dann ausgewaschen. Kryst. Al_2O_3 entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Alaun und Kaliumsulfat mit Kohle (Gaudin, C. r. **44.** 776; A. **103.** 92). Rhomboëdrische Krystalle wurden von Ebelmen (A. ch. [3] **33.** 34; J. **1851.** 14) durch Zusammenschmelzen von amorpher Al_2O_3 und Borax bei Weissglut erhalten, durch Zusatz von CrO_3 erhielt er künstliche Rubine. Sénarmont (C. r. **69.** [1861] 1342) erh. eine wässerige Lsg. von Al_2Cl_6 oder von Aluminiumnitrat im geschlossenen Rohr auf 350° und erhielt ein Gemenge von Korund und Diaspor ($Al_2H_2O_4$). St. Claire-Deville und Caron (Z. **1865.** 566; **1866.** 516; **1867.** 533) erhielten Krystalle von Al_2O_3 durch Einwirken von Fluoraluminium und B_2O_3 auf einander bei hoher T. Man bringt Fluoraluminium in einen mit Kohle gefütterten Tiegel, stellt einen kleinen, mit Borsäure gefüllten Tiegel darüber und erh. verdeckt im Windofen. Die Krystalle erreichen 1 cm Länge und werden durch Zusatz von Cr_2O_3 je nach dessen Menge roth oder blau. Debray (Bl. **1865**) erhielt Korund durch Schmelzen von Aluminiumphosphat mit der drei- bis vierfachen Menge Kalium- oder Natriumsulfat. Fremy und Feil (C. r. **85.** 1029; D. **229.** 395) stellten grössere Mengen kryst. Al_2O_3 dar, indem sie gleiche Theile Al_2O_3 und PbO zur hellen Rothglut erh. Es entsteht Bleisilikat (durch SiO_2 des Tiegels) und freie Al_2O_3, welche sich auflöst und beim Erkalten kryst. Hautefeuille (A. ch. **4.** [1865] 129) hat Korund in hexagonalen Blättern durch Einwirken von HFl und Wasserdampf auf rothglühendes Al_2O_3 erhalten, ebenso durch Erhitzen von Kryolith im Platintiegel über der Gebläseflamme und nach Daubrée (J. **1858.** 8) bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf glühenden Kalk.

Eigenschaften. Farblos, SG. amorph 3,725 bis 4,152 (Rose, P. A. **74**. 429), wird dichter, je stärker es erh. wird. Nach dem Erhitzen über der Spirituslampe ist das SG. 3,75, nach sechsstündigem Erhitzen im Windofen 3,8, nach dem Glühen im Porzellanofen 3,9. SG. 3,6 bis 4,18, als Korund 3,6 bis 3,9, Saphir und Rubin 3,97 bis 4,18, Smirgel 3,74 bis 4,11 (Smith, J. **1856**. 705), fast so hart wie Diamant, daher als Schleif- und Polirmittel von Edelsteinen, Glas und Metallen verwandt. Unlösl. in H_2O, amorphes Al_2O_3 löst sich, wenn nicht zu stark erh., in verd. Säuren und verd. Lsgn. von ätzenden Alkalien schwer, in konz. Lsgn. leicht. Kryst. Al_2O_3 ist unlösl. in Säuren, es wird durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien oder saurem Kaliumsulfat, oder durch Erhitzen mit H_2SO_4 im geschlossenen Rohre lösl. gemacht (Aufschliessen). Vor dem Knallgasgebläse schmilzt es zu einer dünnflüssigen Masse, welche kryst. erstarrt und die Eigenschaften des Korunds besitzt (Gaudin, C. r. **49**. 1342). Amorphes Al_2O_3, mit einer Lsg. von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, färbt sich blau (Thénard). Nach Mitscherlich löst sich 1 Thl. geglühtes Al_2O_3 in 22 Thln. eines Gemisches von 8 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O. Konz. H_2SO_4 bewirkt Ausscheidung von Aluminiumsulfat. Cl verwandelt Al_2O_3 bei Weissglut theilweise, leichter bei Gegenwart von Kohle in Chloraluminium. Erh. man Al_2O_3 mehrmals mit NH_4Cl, so verflüchtigt sich Aluminiumchlorid, ebenso beim Erhitzen mit Bor- und Siliciumchlorid. CS_2 bildet bei Weissglut Schwefelaluminium, Phosphorchlorid gibt eine Verbindung von Aluminiumchlorid mit Phosphorchlorid, beim Erhitzen mit Fluorsilicium entsteht Topas. Wenig geglühtes Al_2O_3 ist sehr hygroskopisch und erw. sich beim Befeuchten mit H_2O; nach heftigem Glühen nicht mehr.

Aluminiumhydroxyde.

Aluminiumoxydhydrate.

In der Natur kommen drei Hydroxyde vor: $Al_2O_2(OH)_2$, $Al_2O(OH)_4$ und $Al_2(OH)_6$. Das erste entspricht dem Diaspor (rhomb.), das letzte dem Hydrargillit (monoklin) oder Gibbsit. $Al_2O(OH)_4$ ist wahrscheinlich im Bauxit [$AlFe_2O(OH)_4$] enthalten. Man kennt eine lösl. und eine unlösl. Modifikation.

Darstellung der unlösl. Modifikation. Schwach geglühtes Aluminiumoxyd nimmt begierig H_2O auf. Beim Erhitzen von Al_2O_3 mit H_2O im Rohr auf 240 bis 300° entsteht $Al_2O_2(OH)_2$ (Mitscherlich, J. pr. **83**. 468). Beim Kochen von Blatt-Al mit H_2O entstehen Blättchen (Wöhler, A. **113**. 249), aus Aluminiumamalgam entsteht in gleicher Weise $Al_2(OH)_6$ (Cossa, W. J. **1870**. 443). Dies Hydrat bildet sich auch aus Al und H_2O_2 (Weltzien, A. **138**. 120) und wird aus einer mit Al_2O_3 gesättigten Lsg. von KOH in Krystallkörnern abgeschieden (Bonsdorff, P. A. **27**. 275). Amorphes Hydroxyd wird aus Al-Salzen durch NH_3, Ammoniumkarbonat oder kohlensaures Alkali, Schwefelammonium, aus alkalischer Thonerdelsg. durch NH_4Cl oder CO_2 gefällt. Man versetzt eine siedend heisse Lsg. von Alaun mit Na_2CO_3 bis

zur alkalischen Reaktion, wobei anfangs ein basisches Salz fällt, welches durch überschüssiges Na_2CO_3 in (H_2SO_4-haltiges) Hydroxyd umgewandelt wird. Der Niederschlag wird mit heissem H_2O gewaschen, in HCl gelöst und dann wieder heiss mit HN_3 gefällt. Nach Löwe (J. **1865**. 181) erhält man eisenfreies Thonerdehydrat, wenn man eine kalt gesättigte Alaunlsg. mit warmer, mässig starker Natronlauge versetzt, den Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löst und nach dem Filtr. die siedend heisse Lsg. mit NH_4Cl versetzt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag ist $Al_2O(OH)$. In der Technik wird gepulverter Bauxit im Flammenofen mit Na_2CO_3 geglüht, bis die CO_2 entwichen ist, dann mit H_2O ausgelaugt und die Lsg. des Natriumaluminats mit CO_2 gefällt. Man glüht gepulverten Kryolith mit Kalk und leitet in die vom Fluorcalcium abfiltrirte Lauge CO_2. Lieber (D.R.P. 5610; Chem. Ind. **1879**. 192) glüht Bauxit oder Thoneisenstein mit einer Mischung von NaCl und Kieserit ($MgSO_4$), aus welcher Stücke geformt sind, bis zur hellen Rothglut. Es entsteht Alkalialuminat, welches mit H_2O ausgelaugt und mit CO_2 gefällt wird. Bayer in Petersburg (B. **1888**. 867c) schüttelt die Aluminatlsg. mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, wobei sich das Thonerdehydrat abscheidet. H. Müller erh. kieselsaure Thonerde mit einem Gemenge von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit und ätzenden kohlensauren Alkalien bis zur Rothglut (Chem. Ind. **1881**. 116).

Eigenschaften. Feuchtes Thonerdehydrat, ist gallertartig, durchscheinend, bei gewöhnlicher T. getrocknet gummiähnlich oder weisses Pulver. Durch NH_3 gefälltes Hydroxyd enthält nach dem Trocknen bei 100° $3H_2O$, nach 20stündigem Kochen mit H_2O enthält es $2H_2O$ (Peau de St. Gilles, J. **1855**. 404), ebenso das aus Thonerdekali durch NH_4Cl gefällte nach dem Trocknen bei 100° (Löwe, Z. 3. 247). Beim Erhitzen verliert es H_2O und gibt über 300° $Al_2O_2(OH)_2$ (Diaspor), beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr $Al_2O.OH$ (Mitscherlich, J. pr. **83**. 469). Beim Glühen entsteht Al_2O_3. In H_2O ist das Hydrat unlösl., dagegen in verd. Säuren, Kali- und Natronlauge llösl. In NH_3 wenig lösl., Ammoniaksalze verringern die Löslichkeit bedeutend, nach anhaltendem Kochen mit H_2O wird es unlösl. in Säuren und Alkalien. Fällt Farbstoffe aus ihren Lsgn.

Lösliches Thonerdehydrat ist in zwei Modifikationen bekannt.

Metathonerdehydrat wird nach W. Crum (A. **89**. 168) durch längeres Erhitzen der essigsauren Thonerde erhalten. Man fällt schwefelsaure Thonerde mit Bleiacetat, entfernt das überschüssige Pb durch H_2S und lässt die Flüss. bei 20° 5 bis 6 Tage stehen. Es wird basisches Acetat $[Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2 + H_2O]$ gebildet, von welchem 24 Thle. mit einer Mischung von 40 Thln. H_2O und 15 Thln. konz. H_2SO_4 versetzt werden. Das Ganze verd. man noch mit 80 Thln. H_2O und fällt überschüssige H_2SO_4 mit Bleikarbonat. Nach dem Filtriren und Einleiten von H_2S resultirt eine Lsg., welche gegen 5% Thonerde enthält. Dieselbe verd. man so, dass 200 Thle. Flüss. 1 Thl. Thonerde enthalten und erh. die Lsg. mehrere Tage im verschlossenen Gefässe in siedendem H_2O. Die Lsg. enthält dann freie Essigsäure

und Thonerde und liefert nach dem Verdampfen zur Trockne gummiartiges Thonerdehydrat $Al_2O(OH)_4$.

Eine Mischung von 1000 Thln. H_2O, welches 1 Thl. H_2SO_4 enthält, verwandelt 8000 Thle. einer Lsg., die 20 Thle. Thonerde enthält, in eine durchsichtige Gallerte. Aehnlich wirken Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure etc., auch HNO_3 und HCl. 1 Thl. KOH in 1000 Thln. H_2O koagulirt 9000 Thle. der Lsg. Ebenso NaOH, NH_3 und CaO. Eine kochende Lsg. von KOH oder NaOH löst die Gallerte und liefert die gewöhnliche Modifikation. Essigsaure Salze in grossen Quantitäten sowie der menschliche Speichel koaguliren auch. Farbstofflsgn. (Quercitron, Campecheholz etc.) werden koagulirt, aber nicht gefällt (nicht als Beize wirkend).

Die zweite Modifikation hat Graham (A. **121**. 41) entdeckt. Er zersetzt eine Lsg. von Thonerdehydrat in Chloraluminium oder Acetat durch Dialyse. HCl geht durch die Membran und lösl. Thonerdehydrat bleibt zurück. Eine Lsg. enthielt nach 17 Tagen 92,4% Thonerdehydrat. Eine Lsg. mit 0,5% Hydroxyd gerinnt nicht beim Kochen, wohl aber, wenn die Hälfte des H_2O verdampft ist. Geringe Spuren von Salzen koaguliren die Lsg., so dass dieselbe nicht von einem Glase in das andere gegossen werden kann. Kleine Mengen von Säuren koaguliren auch, jedoch ist die niedergeschlagene Thonerde wieder lösl. im Ueberschuss. Gummi und Camarel fällen sie leicht, Zucker und Weingeist nicht. Verbindet sich mit allen Farbstoffen und liefert Lacke.

Aluminiumsalze (Aluminiumoxydsalze, Thonerdesalze). Die neutralen Salze entstehen, indem Al_2 an die Stelle von 6H der Säuren tritt, sie reagiren sauer und wirken auf Fe und Zn fast wie verd. Säuren. Mit den schwachen Säuren bildet Al keine oder sehr unbeständige Salze. Die neutralen Salze lösen leicht Aluminiumoxyd und bilden basische Salze. Auch aus verd. Lsgn. neutraler Salze scheidet sich leicht beim Erhitzen etc. basisches Salz ab. Die meisten neutralen Salze sind unlösl., lösl. sind besonders das Sulfat, Nitrat und Acetat. Diese schmecken süsslich, zusammenziehend. Die basischen Salze sind fast alle unlösl. in H_2O, lösen sich aber in Säuren. Die neutralen bilden leicht Doppelsalze (Alaune, Silikate etc.). NH_3 fällt aus den Salzen durchscheinend gelatinöses Thonerdehydrat oder ein basisches Salz. NH_4Cl verhindert die Fällung nicht (Unterschied von Magnesiumsalzen), wohl aber Weinsäure. Geringe Mengen des Niederschlages sind im Ueberschuss von NH_3 lösl., fallen jedoch nach dem Kochen wieder aus. KOH und NaOH fällen auch gelatinöses Thonerdehydrat oder basisches Salz, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels llösl. ist. K_2CO_3 und Na_2CO_3 fällen einen weissen, gelatinösen Niederschlag, welcher bei Anwendung einer kalten, sehr verd. Lsg. aus basischem Karbonat besteht. Schon beim Auswaschen geht die CO_2 fort und es resultirt Thonerdehydrat. Ammoniumkarbonat wirkt ebenso, der Niederschlag ist unlösl. im Ueberschuss. Schwefelammonium fällt Thonerdehydrat. Bei Gegenwart von H_3PO_4 geht bei obigen Fällungen dieselbe in den Niederschlag über, Aluminiumphosphat oder ein Gemenge von diesem mit Thonerdehydrat bildend. Wird zur Lsg. eines Al-Salzes überschüssiges NaOH gegeben und kieselsaures Natrium hinzugesetzt,

so scheidet sich kieselsaures Aluminium-Natrium (frei von Phosphorsäure) aus. Erh. man Aluminiumsalze vor dem Löthrohr, bei Gegenwart von Kobaltnitrat, so werden sie blau.

Aluminate. Aluminiumhydroxyd tritt auch als Säure gegen viele Metalloxyde auf und bildet mit ihnen Salze. In der Natur finden sich: Spinell, $MgAl_2O_4$ (Octaëder); Gahnit ($ZnAl_2O_4$); Hercynit (Fe, ZnMg) $(Al, Fe)_2O_4$ (Regulär); Chrysoberyll oder Cymophan, $BeAl_2O_4$ (rhomb.). Von diesen hat Ebelmen (A. ch. [3] 22. 211; 33. 34) einige durch heftiges Glühen von Thonerde und den entsprechenden Oxyden mit B_2O_3 künstlich dargestellt. Deville und Caron (A. ch. [4] 5. 104) stellten Gahnit und Chrysoberyll durch Erhitzen von Aluminiumfluorid und Zink- bezw. Berylliumfluorid mit B_2O_3 dar.

Anwendung. Das Hydroxyd dient in Färberei und Zeugdruck als Beize, in der Weissgerberei, zur Darstellung von Farblacken, zur Klärung von Zuckersäften, zur Reinigung von Trinkwasser. Diese Anwendung beruht auf dem Absorptionsvermögen für organische Substanzen.

Aluminium und Chlor.

Aluminiumchlorid.

Chloraluminium.

Al_2Cl_6; MG. 266,30; 100 Thle. enthalten 20,31 Al und 79,69 Cl.

Bildung und Darstellung. a) Wasserfreies. Entsteht beim Erhitzen von Al in trockenem Cl oder mit Metallchloriden, aus Al_2O_3 und Cl bei Weissglut, beim Erhitzen von Al_2O_3 mit NH_4Cl, PCl_5, Bor- oder Siliciumchlorid, beim Erhitzen von Schwefelaluminium in HCl. Zur Darstellung mischt man 100 Thle. Thonerde oder Thonerdehydrat mit 40 Thln. feinem Kohlenpulver und Stärke, Theer oder Syrup, formt daraus kleine Kugeln, glüht diese im bedeckten Tiegel und erh. sie im Porzellanrohr, durch welches man trockenes Cl leitet, zur schwachen Rothglut. Al_2Cl_6 sublimirt und erstarrt in dem kälteren Theile des Rohres. Bunsen (P. A. 92. 468) legt einen gut beschlagenen Tiegel in einen Ofen, stülpt einen zweiten Tiegel, dessen Boden durchbohrt ist, darüber und leitet das Cl durch die Oeffnung. Deville benutzt eine kurzhalsige, tubulirte Retorte aus Steinzeug. Verunreinigung mit Chlorsilicium und Chlorschwefel (durch Unreinheiten der Thonerde entstanden) wird durch schwaches Erhitzen im Wasserstoffstrome entfernt, Fe_2Cl_6 durch Schmelzen mit Feilspähnen von Al (Weber) oder kleinen Nägeln (Deville), wobei Fe_2Cl_6 in das weniger flüchtige $FeCl_2$ verwandelt wird. Nach Warren (Ch. N. 1887. 55. 192) leitet man ein Gemisch von Cl oder HCl mit Petroleumdämpfen über das zur Rothglut erh. Oxyd. A. Faure (C. r. 107. 339) glüht Thonerde in einem Gasofen und leitet dann ein Gemisch von HCl und Naphtalindampf darüber. F. Marberg (B. 1889. 2658) leitet HCl über Aluminiumlegirungen.

b) Wasserhaltiges. $Al_2Cl_6 + 12H_2O$. Man löst Thonerdehydrat in HCl und lässt an trockener Luft freiwillig verdunsten (v. Bonsdorf, P. A. **27**. 279). v. Hauer (J. pr. **80**. 220) erh. im Wasserbad feuchtes Thonerdehydrat und konz. HCl im zugeschmolzenen Rohr und lässt darin erkalten.

Eigenschaften. Farblos, blätterig, kryst. oder geflossene Masse; nach Deville und Troost durchsichtige, hexagonale Tafeln. Gewöhnlich gelblich oder grünlichgelb, welche Farbe Weber (P. A. **103**. 259; J. pr. **74**. 165) als natürliche annimmt, stösst an der Luft Nebel von HCl aus und zerfliesst. In H_2O, Alk. und Ae. unter Wärmeentwickelung lösl.

SG. und Gehalt von Lsgn. von Al_2Cl_6 bei 15° (Gerlach, Fr. **8**. 250).

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
1,00721	1	1,08902	12	1,17953	23	1,27115	33
1,01443	2	1,09684	13	1,18815	24	1,28080	34
1,02164	3	1,10466	14	1,19676	25	1,29046	35
1,02885	4	1,11248	15	1,20584	26	1,30066	36
1,03603	5	1,12073	16	1,21493	27	1,31086	37
1,04353	6	1,12897	17	1,22406	28	1,32106	38
1,05099	7	1,13721	18	1,23310	29	1,33126	39
1,05845	8	1,14545	19	1,24219	30	1,34146	40
1,06591	9	1,15370	20	1,25184	31	1,35224	41
1,07337	10	1,16231	21	1,26149	32	1,35359	41,126
1,08120	11	1,17092	22				

Verdampft beim Erhitzen, schmilzt unter erhöhtem Druck. Auch grössere Mengen schmelzen bei schnellem Erhitzen und entwickeln zwischen 180 und 145° verdichtbare Dämpfe (Liebig, A. **17**. 43). D. nach Deville und Troost (C. r. **45**. 821; J. pr. **74**. 203) 9,342 bei 440°, die Formel Al_2Cl_6 verlangt 9,25. Bei höheren T. ist in Glas- oder Porzellangefässen D. nicht bestimmbar, da schon bei 697° Zersetzungen eintreten (v. Meyer und C. Meyer, B. **1879**. 1199). Nilson und Pettersson (Zeitschr. f. phys. Chem. **1**. 456) geben nachstehende D. an:

T.	D.	T.	D.
440°	7,789	1117°	4,269
758°	4,802	1244°	4,247
835°	4,542	1260°	4,277
943°	4,557		

Die Abnahme bei höherer T. wird durch Einwirken des Chlorides auf die Platinapparate erklärt. Friedel und Crafts (C. r. **106**. 1764) fanden D. nach der Dumas'schen Methode bei 218° bis 432° zu 9,93 bis 8,31. Die Lsgn. von Al_2Cl_6 zeigen eine wechselnde Basicität gegenüber minimalen Mengen H_2SO_4 (A. Schneider, A. **257**. 368). Die Lsg. verliert beim Verdampfen HCl und hinterlässt schliesslich Thonerde. Beim Erhitzen im Rohr wird sie unter Abscheidung von Al_2O_3 zersetzt. Wasserdampf zersetzt Al_2Cl_6 in HCl und Al_2O_3. Bei

Rothglut bewirkt O unvollständige Zersetzung unter Entwickelung von Cl. Mit SO_3 entsteht Sulfat, H_2SO_4 und Cl, mit CaO bei Rothglut Korund, mit MgO ausserdem Spinell. Durch K, Na und den elektrischen Strom wird Al abgeschieden. Bei Gegenwart von Al_2Cl_6 werden viele chemische Umsetzungen begünstigt. Besonders in der organischen Chemie von Bedeutung (Friedel-Crafts'sche Reaktion, C. r. **84.** 1392, 1450; **85.** 74, 672). Al_2Cl_6 entzieht nämlich bei Gegenwart von Alkylhalogenen Kohlenwasserstoffen H unter Bildung von Halogenwasserstoff und Homologen des betreffenden Kohlenwasserstoffs. Die Lsg. des Al_2Cl_6 wirkt antiseptisch. Sie dient in der Färberei und zum Karbonisiren von Wolle.

Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid Al_2Cl_6, SCl_4. Man tränkt Al_2Cl_6 mit Einfach-Chlorschwefel und erw. im Chlorstrome, bis eine ölige, gelbliche Flüss. entsteht, die beim Erkalten gelblich kryst. erstarrt. S. 100°. Gibt mit H_2O HCl, H_2SO_4 und unterschweflige Säure (Weber, P. A. **104.** 421; J. pr. **76.** 312).

Aluminiumchlorid-Schwefelwasserstoff. Al_2Cl_6, in trockenem H_2S erh., bildet theilweise eine geschmolzene Masse, theilweise sublimirt eine Verbindung in blätterigen Krystallen. Zersetzt sich an der Luft (Wöhler).

$Al_2Cl_6.2SO_2$ oder **$AlCl_2.SO_2Cl$** entsteht aus Al_2Cl_6 und SO_2 bei 50 bis 60°; flüssig, röthlich, erstarrt bei —10° glasartig (Adrianowky, Bl. [2] **31.** 199 und 495; B. **1879.** 688 und 853).

$Al_2Cl_6.6NH_3$ entsteht aus Al_2Cl_6 und trockenem NH_3; sublimirbar, zersetzt sich mit H_2O (Persoz, A. ch. **44.** 320). H. Rose erhielt daraus durch Dest. im H-Strome $Al_2Cl_6.2NH_3$.

$Al_2Cl_6.2NOCl$ aus Al_2Cl_6 und Nitrosylchlorid, leicht flüchtig, schmilzt leicht, erstarrt beim Erkalten kryst., sehr zerfliesslich (Weber), zersetzt sich an feuchter Luft.

$3Al_2Cl_6.2PH_3$ aus Al_2Cl_6 und trockenem PH_3 (H. Rose, P. A. **24.** 295, 298), kryst. entwickelt mit H_2O PH_3.

Aluminiumchlorid-Phosphorpentachlorid $Al_2Cl_6.2PCl_5$ entsteht direkt aus beiden Chloriden. Fast weiss, leicht schmelzbar, weniger flüchtig als die einzelnen Chloride, wird durch H_2O leicht zersetzt. Nach Weber (J. pr. **76.** 408) und Baudrimont (J. pr. **88.** 80) entsteht es bei Einwirkung von PCl_5 auf Al oder Al_2O_3 bei höherer T.

Aluminiumchlorid-Phosphoroxychlorid $Al_2Cl_6.2POCl_3$ entsteht direkt aus beiden Chloriden. Farblose Nadeln, beim Erwärmen in überschüssigem Oxychlorid lösl., S. 165°, wird durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt (Casselmann, A. **98.** 220).

Kaliumaluminiumchlorid $Al_2Cl_6.2KCl$ entsteht durch Zusammenschmelzen beider Chloride (Degen, A. **18.** 332).

Natriumaluminiumchlorid $Al_2Cl_6.2NaCl$ entsteht durch Zusammenschmelzen beider Chloride. Man leitet die Dämpfe von Al_2Cl_6 über geschmolzenes NaCl oder Cl über ein glühendes Gemisch von Thonerde, Kohle und NaCl (Fabrikation im Grossen). Farblos, kryst., S. 185° (Bunsen), ohne Zersetzung flüchtig, sehr hygroskopisch, dient zur Fabrikation von Al.

Aluminiumoxychloride, welche durch Einwirken von Al auf wässeriges Kupferchlorid entstehen sollen, beschrieb Tomasi (Bl. [2] **37.** 443). $Al_2Cl_6.Al_2(OH)_6 + 12H_2O$ trocknet zu einer weissen, blätterigen Masse

ein. Hautefeuille und Perrey (C. r. 100. 219) erhielten Oxychloride durch gleichzeitige Einwirkung von O und Al_2Cl_6 auf erh. Al. $Al_2Cl_2O_5$ wurde durch Verbrennen von Al in einer Mischung von Cl und O erhalten. Ein siliciumhaltiges Subchlorür erhielten Friedel und Roux (C. r. 100. 1191) beim Erhitzen von Al_2Cl_6 mit Al im S-Dampf als bräunliches Pulver.

Aluminiumhypochlorit soll beim Vermischen einer Lsg. von Chlorkalk und Aluminiumsulfat in Lsg. entstehen (Orioli), Bleichmittel.

Aluminiumchlorat entsteht durch Wechselzersetzung von $Ba(ClO_3)_2$ und $Al_2(SO_4)_3$, zerfliessliche Salzmasse (Berzelius). Für den Zeugdruck wendet man nach Schlumberger eine Lsg., die durch Umsetzen von $KClO_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ gebildet ist, an (D. 207. 63). Sie wirkt beim Eintrocknen und Dämpfen auf dem Gewebe stark oxydirend und fixirt Thonerde.

Aluminiumperchlorat entsteht durch Lösen von Thonerdehydrat in Ueberchlorsäure; zerfliessliche Masse (Serullas).

Aluminium und Brom.

Aluminiumbromid.

Bromaluminium.

Al_2Br_6; MG. 532,64; 100 Thle. enthalten 10,15 Al und 89,85 Br.

Bildung und Darstellung. Direkt aus Al und Br unter Feuererscheinung. Aus Bromdampf und kohlehaltiger Thonerde bei Glühhitze. Beim Lösen von Thonerdehydrat in HBr und Verdunsten der Lsg. entsteht $Al_2Br_6 + 12H_2O$ in zerfliesslichen Nadeln.

Eigenschaften. In zugeschmolzenem Rohr wiederholt über Al sublimirt, farblose, glänzende Blättchen. S. 90°, Sied. 265 bis 270°, SG. 2,54, D. 18,62 (oder 26,73) (Deville und Troost, A. ch. [3] 58. 257). Raucht an der Luft, sehr zerfliesslich, wird durch H_2O explosionsartig zersetzt, verbrennt in trockenem O mit Flamme unter Entweichen von Br. In H_2O, Alk. und CS_2 lösl. Letztere Lsg. raucht an der Luft. Absorbirt NH_3, H_2S und bildet mit Bromiden der Alkalien Doppelverbindungen (Weber, P. A. 103. 259; J. pr. 74. 166).

Kalium-Aluminiumbromid $Al_2Br_6 . 2KBr$. Nach Weber (l. c.) durch Zusammenschmelzen der Bromide im zugeschmolzenen Rohr erhalten.

Aluminiumbromat aus Thonerdehydrat und Bromsäure. Zerfliessliche Masse (Rammelsberg, P. A. 55. 63).

Aluminium und Jod.

Aluminiumjodid.

Jodaluminium.

Al_2J_6; MG. 813,32; 100 Thle. enthalten 6,65 Al und 93,35 J.

Bildung und Darstellung. Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Thl. Al und 10 bis 12 Thln. J in einer zugeschmolzenen Glasröhre unter Feuererscheinung. G. Gustavson (A. **172.** 173) erw. Blattaluminium und ½ bis 1% der berechneten Menge J im CO_2-Strome. Nach beendeter Reaktion setzt man noch den übrigen Antheil J in kleinen Mengen hinzu und erh. zum Sieden des Al_2J_6. Durch Erhitzen von Aluminiumpulver mit AgJ im zugeschmolzenen Rohr.

Eigenschaften. S. 185° (Weber), Sied. 360°, SG. 2,63, D. 27 (408,4). Der Dampf verbrennt mit orangerother Flamme. Raucht an der Luft, zerfliesslich, zersetzt sich auch beim Erhitzen in trockener Luft. Der Dampf bildet mit Luft ein explosibles Gemenge. Llösl. in H_2O, Alk., Ae. und CS_2, aus welchem es kryst. Die wässerige Lsg. liefert bei langsamem Verdunsten $Al_2J_6 + 12H_2O$. Das wasserfreie Jodid absorbirt NH_3 und bildet Doppeljodide mit Alkalijodiden (Weber, P. A. **101.** 495; **103.** 259; J. pr. **72.** 191; **74.** 165). Mit H_2S verbindet es sich nicht. Mit Chlorkohlenstoff bildet es Al_2Cl_6 und Jodkohlenstoff.

Kaliumaluminiumjodid $Al_2J_6.2KJ$. Wie die Bromverbindung erhalten. Wachsglänzende, durchsichtige Masse (Weber).

Aluminium und Fluor.

Aluminiumfluorid.

Fluoraluminium.

Al_2Fl_6; MG. 168,44; 100 Thle. enthalten 32,11 Al, 67,89 Fl.

Findet sich als Fluellit (rhombische Octaëder) in Cornwall (Wollaston).

Darstellung. Aus glühender Thonerde und HFl (Brunner, P. A. **98.** 488) oder Fluorsilicium (Troost und Hautefeuille, C. r. **75.** 1819). Durch Schmelzen gleicher Mol. Kryolith und Aluminiumsulfat. Die mit H_2O ausgezogene Schmelze hinterlässt Al_2Fl_6 (Deville, C. r. **42.** 49; A. ch. [3] **49.** 79; J. pr. **67.** 367), welches man sublimirt. Man übergiesst Thonerde mit überschüssiger HFl, dampft zur Trockniss ein und erh. den Rückstand in einer Kohlenröhre zur Weissglut im H-Strom. Al_2Fl_6 sublimirt hierbei in Krystallen (Würfel) (Deville l. c.). Man schmilzt Thonerde und Flussspath in

einer Kohlenröhre und leitet HCl darüber (Rhomboëder) (Deville, J. 1859. 145). Man leitet Fluorsilicium bei hoher T. über Al (Krystalle) (Deville). Hautefeuille (A. ch. [4] 4. 153) hat durch Ueberleiten von HFl und Wasserdampf über glühende Al_2O_3 neben Korund auch kryst. Fluoraluminium erhalten. Entsteht auch bei Einwirkung von Aluminiumsulfat auf Fluorcalcium (Friedel, Bull. soc. chem. 21. 241) oder Fluormagnesium (Cossa und Pecile, B. 10. 1099).

Eigenschaften. Wasserhelle Krystalle, nach Deville Rhomboëder (Winkel 88° 30'). Sehr beständig an der Luft. Unlösl. in H_2O, Säuren und Alkalilauge. Wird durch anhaltendes Schmelzen mit Na_2CO_3 zersetzt. CaO zersetzt es bei Weissglut, beim Glühen in Wasserdampf entsteht Al_2O_3.

Beim Lösen von Thonerde in wässeriger HFl entsteht wasserhaltiges lösl. Fluorid als gummiartige Masse.

Nach Deville entsteht hierbei saures Fluorid. Er zersetzt Kieselflusssäure in der Wärme durch Thonerde, wobei Al Si substituirt. Alk. scheidet aus dieser Lsg. saures Aluminiumfluorid $3(Al_2Fl_6).4HFl + 10H_2O$ aus. $Al_2Fl.HFl + 5H_2O$ bleibt beim Verdampfen der sauren Lsg. als kryst., in H_2O unlösl. Masse zurück. $Al_2Fl_6 + 7H_2O$ kryst. aus einer mit Thonerdehydrat ges. verd. Kieselflusssäure. Deville nimmt eine Aluminiumflusssäure $6HFl.Al_2Fl_6$ an und hält den Kryolith für das Natriumsalz derselben (l. c.). Alle obigen Verbindungen werden bei Rothglühhitze zu wasserfreiem Fluorid.

Kaliumaluminiumfluorid $Al_2Fl_6.6KFl$ entsteht beim Eintröpfeln von Aluminiumfluorid (Thonerde in HFl gelöst) in eine Lsg. von KFl, so dass letzteres im Ueberschuss ist, als gelatinöser Niederschlag. $Al_2Fl_6.4KFl$ entsteht beim Eintröpfeln von Fluorkaliumlsg. in überschüssiges Al_2Fl_6. $Al_2Fl_6.4KFl$ entsteht bei Behandlung einer sauren Lsg. von KFl mit Thonerde. $Al_2Fl_6.6KFl$ entsteht beim Kochen des Niederschlags in der Flüss. Mit überschüssigem Thonerdehydrat entsteht ein unlösl. basisches Doppelsalz, das freies Alkali enthält.

Natriumaluminiumfluorid $Al_2Fl_6.6NaFl$ findet sich als Kryolith und entsteht beim Behandeln von 3 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. Thonerde mit überschüssiger HFl, Eindampfen und Schmelzen. $Al_2Fl_6.3NaFl$ findet sich als Chiolith in tetragonalen Krystallen (SG. 2,87), $Al_2Fl_6.HNaFl$ als Chodneffit (SG. 2,70).

Kryolith bildet trikline Krystalle von fast würfeliger Gestalt. SG. 2,96, Härte 2,5, gibt beim Kochen mit Kalkmilch $CaFl_2$ und Natriumaluminat; ebenso beim Glühen mit $CaCO_3$. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 entsteht HFl, Na_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$. Dient zur Darstellung von Al, Thonerdehydrat etc.

Ammoniumaluminiumfluorid entsteht durch Behandeln von Thonerdehydrat mit Fluorammoniumlsg. (Berzelius). Weisses Pulver, in H_2O unlösl.

Ammoniumaluminiumsesquifluorid $6NH_4Fl.Al_2Fl_6$. Durch Zusatz der Lsg. von Thonerdehydrat in HFl zu einer Fluorammoniumlsg. Weisses Krystallpulver.

Zinkaluminiumfluorid $Al_2Fl_6.ZnFl_2$ entsteht durch Verdunsten der Lsg. von Zinkoxyd und Thonerde in Flusssäure. Farblose Nadeln (Berzelius).

Aluminium und Schwefel.

Aluminiumsulfid.

Schwefelaluminium, Aluminiumsulfuret.

Al_2S_3; MG. 150,02; 100 Thle. enthalten 36,049 Al, 63,951 S.

Bildung und Darstellung. Durch Eintragen von S in geschmolzenes Al (Knapp und Ebell, D. **229**. 69 und 173). Durch Leiten von S-Dampf über glühendes Al im H-Strom (Reichel, J. pr. [2] **12**. 55). Fremy (A. ch. [3] **38**. 322; J. pr. **59**. 11) und Reichel erhitzten Thonerde in CS_2-Dampf zum Weissglühen. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde mit Na_2S. Die Schmelze gibt beim Auslaugen mit H_2O Thonerdehydrat (Vincent, Phil. Mag. [4] **14**. 127; J. **1857**. 154). Durch Glühen von Thonerde mit Schwefelcalcium (Vincent, J. **1857**. 154) oder mit Soda und S (Stein, J. pr. [2] **3**. 43). Violi (B. **10**. 293) will Al_2S_3 durch Schmelzen von Aluminiumsulfat mit S erhalten haben.

Eigenschaften. Hellgelb, schmelzbar, beim Erstarren kryst., entwickelt mit H_2O H_2S, gibt mit HCl Chlorid (Curie, Ch. N. **28**. 307), verbrennt an der Luft zu Al_2O_3 und SO_2. Stein (J. pr. [2] **3**. 43) will Al_2S_3 beim Verbrennen von Al in Schwefeldampf als schwarze Masse erhalten haben. Er nimmt daher zwei Modifikationen an; eine schwarze amorphe und eine kryst. gelbe.

Schwefelaluminium-Schwefelcalcium entsteht beim Glühen von Alaun mit Kohle in S-Dampf (Deville, J. pr. **71**. 293).

Aluminiumsulfit $Al_2(SO_3)_3$ entsteht beim Lösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in H_2SO_3 und Verdampfen im Vakuum. G. Scutari und Manzoni (G. **14**. 360) behandeln molekulare Mengen von Aluminiumsulfat und kryst. Natriumsulfit mit möglichst wenig H_2O im Wasserbade. Das Sulfit bleibt gelöst, während Na_2SO_4 kryst. Gummiartig, oxydirt sich an der Luft (Gougginsperg, A. **45**). $Al_2O_3.SO_2 + 4H_2O$ scheidet sich bei 74° aus der Lsg. unter Entwickelung von SO_2 aus. Dies basische Salz verliert bei höherer T. H_2O und SO_2, so dass schliesslich Thonerde resultirt.

Aluminiumhyposulfat, durch Wechselzersetzung von $Al_2(SO_4)_3$ und unterschwefelsaurem Baryum erhalten (Heeren); die Lsg. gibt beim Verdunsten unter theilweiser Zersetzung Krystalle.

Aluminiumsulfat.

$Al_2(SO_4)_3$; MG. 341,54; 100 Thle. enthalten 15,834 Al, 28,09 S, 56,075 O oder 29,85 Al_2O_3, 70,15 SO_3.

$Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ findet sich als Federalaun in Vulkanen, Solfataren und auf Alaunschiefer.

Darstellung. Durch Erhitzen von entwässertem Ammoniakalaun (Ch. C. **1852**. 544). Durch Eintragen frisch gefällter Thonerde in siedende H_2SO_4 von 60° Bé. und Verdampfen der Lsg. Man zerlegt Thon durch Kochen mit H_2SO_4 und beseitigt das Fe durch Blutlaugensalz. Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen des kryst. Aus verd. Lsg. des Sulfats fällt Alk. zarte Blättchen von $Al_2(SO_4)_3 + 10H_2O$, welches an der Luft $8H_2O$ aufnimmt. A. Gawalovski erhält $Al_2(SO_4)_3 + 17H_2O$ in Octaëdern durch Uebergiessen von frisch gefälltem Thonerdehydrat mit einer zur vollkommenen Lsg. nicht genügenden Menge von H_2SO_4. $Al_2(SO_4)_3 + 27H_2O$ entsteht nach P. Marguerite-Delacharlonny (C. r. **99**. 800), wenn man das angefeuchtete Sulfat mit 16 Mol. H_2O mehrere Tage bei 6 bis 8° stehen lässt. Das Salz des Handels bildet kryst. Brocken oder alabasterartige, durchscheinende Platten (konz. Alaun) und ist oft mit Na_2SO_4 und freier H_2SO_4 verunreinigt. Fleck fand in einigen Proben 0,77 bis 4,3% Na_2SO_4, 0 bis 0,73% freie H_2SO_4; die Schmelze enthielt 47 bis 47,5% H_2O.

Eigenschaften. Kryst. in weichen, dünnen Blättchen von Perlmutterglanz. Das wasserhaltige Salz ist llösl. in H_2O. 100 Thle. H_2O lösen nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 467) bei

	wasserfreies Salz	kryst. Salz		wasserfreies Salz	kryst. Salz
0°	31,3	86,85	50°	52,13	201,4
10°	33,5	95,8	70°	66,23	348,2
20°	36,15	107,35	100°	89,11	1132,0

SG. und Gehalt von Aluminiumsulfatlsgn. bei 15° (Reuss).

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
1,0170	1	1,0870	8	1,1467	14	1,2074	20
1,0270	2	1,0968	9	1,1574	15	1,2168	21
1,0370	3	1,1071	10	1,1668	16	1,2274	22
1,0470	4	1,1171	11	1,1770	17	1,2375	23
1,0569	5	1,1270	12	1,1876	18	1,2473	24
1,0670	6	1,1369	13	1,1971	19	1,2572	25
1,0768	7						

In Alk. wlösl., in Weingeist leichter (durch Fällung mit Alk. reinigt man das Salz). Nach Boussingault und Rammelsberg enthält es 18 Mol. H_2O, nach P. Marguerite-Delacharlonny (C. r. **96**. 844) nur 16 Mol. Nach Kaul kryst. es aus salzsaurer Lsg. in schönen Tafeln vom SG. 1,762 bei 22° (Favre und Valson). Luftbeständig, schmeckt säuerlich, beim Erhitzen schmilzt es zuerst im Krystallwasser, bläht sich auf und hinterlässt wasserfreies Salz als weisse, poröse, in H_2O langsam lösl. Masse, die bei Rothglut reine Thonerde hinterlässt. Nach Varrentrapp (D. **166**. 443) enthält es nach einstündigem Glühen noch H_2SO_4. Nach Schumann (A. **187**. 305) erhält man nur beim Glühen im H-Strome unter Entwickelung von SO_2 schwefelsäurefreie Thonerde. Das wasserfreie Salz hat nach Karsten das SG. 2,74, nach Favre und Valson 2,672 bei 22,5°. SG. des

Federalauns 1,6 bis 1,8, Härte 1,5 bis 2. Bei wiederholtem Eindampfen mit HCl verflüchtigt sich Al_2Cl_6 und bei wiederholtem Glühen mit NH_4Cl wird es fast vollständig verflüchtigt.

Anwendung. In der Färberei als Beize und in den Papierfabriken zum Leimen des Papiers mit Harzseife.

Basische Aluminiumsulfate (Aluminiumhydratosulfate). Man kennt eine ganze Reihe von diesen Salzen, die sich theilweise aus Aluminiumhydroxyden durch Ersetzung der Hydroxylgruppen durch den zweibasischen Säurerest SO_4, herleiten. So entspricht dem Hydroxyd $Al_2O(OH)_4$ das Salz $Al_2O(SO_4)_2$ und dem Hydroxyd $AlO.OH$ das Salz $(AlO)_2SO_4$.

Halbsaures, zweifach-basisches Salz $Al_2O_3.2SO_3 + H_2O$ oder $Al_2O(SO_4)_2 + H_2O$ entsteht beim Lösen von feuchtem Thonerdehydrat in mässig konz. Lsg. des neutralen Salzes. Gummiartig, lösl. in H_2O (Maus). Entsteht auch anfangs beim Fällen des neutralen Salzes mit Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$, ist jedoch wieder lösl. P. Marguerite (C. r. 90. 1354) erhielt das Salz mit 12 Mol. H_2O durch vorsichtiges Erhitzen des Ammoniakalauns in Rhomboëdern, die in kaltem und heissem H_2O lösl. sind. Der in der Natur vorkommende Alumian (SG. 2,74) entspricht der Zusammensetzung dieses Salzes.

Drittelsaures, dreifach-basisches Salz $Al_2O_3.SO_3 + 9H_2O$ oder $(AlO)_2SO_4 + 9H_2O$ entsteht beim Kochen der Lsg. des vorigen mit viel H_2O. Es fällt auch beim Versetzen des neutralen Salzes mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion (Maus, Berzelius, J. pr. 39. 1). Findet sich als Aluminit (erdig, SG. 1,705).

$\mathbf{(Al_2O_3)_2.SO_3 + 10H_2O}$ findet sich als Felsöbanyit (SG. 2,33), $2Al_2O_3.SO_3 + 15H_2O$ als Paraluminit. W. Crum (A. 89. 174) erhält das erstere Salz durch Kochen einer Lsg. von Aluminiumacetat mit wässerigem K_2SO_4. Weisses Pulver, lösl. in kalter Essigsäure und Mineralsäuren.

$\mathbf{3Al_2O_3.4SO_3 + 30H_2O}$ erhielt Rammelsberg bei längerem Stehen einer ges. Lsg. von Thonerdehydrat in verd. H_2SO_4 (P. A. 43. 583).

$\mathbf{5Al_2O_3.3SO_3 + 20H_2O}$ erhält man nach Debray (Bl. [2] 7. 9) durch Kochen einer überschüssigen Lsg. des neutralen Salzes mit Zn in einer Platinschale als körnigen Niederschlag.

$\mathbf{8Al_2O_3.5SO_3 + 25H_2O}$ (nach Debray $4Al_2O_3.3SO_3 + 36H_2O$) erhielt Löwe (J. pr. 79. 428) in ähnlicher Weise.

$\mathbf{3Al_2O_3.4SO_3 + 9H_2O}$ erhielt Athanasesco (C. r. 103. 271) durch Erhitzen einer 3%igen Lsg. des neutralen Salzes auf 250° in Rhomboëdern.

$\mathbf{Al_2O_3.SO_3 + 6H_2O}$ erhielt Böttinger (A. 244. 224) durch Erhitzen des neutralen Salzes mit NaCl und H_2O auf 130 bis 140°. Pickering (Ch. N. 45. 121, 133, 146) hält die basischen Sulfate für Gemenge.

$\mathbf{Pb_2Al_2(SO_4)_5 + 20H_2O}$ hat G. H. Bailey (Journ. Soc. Chem. Ind. 6. 415) in durchsichtigen Krystallen erhalten.

Alaune.

Schwefelsaure Thonerde bildet mit Kaliumsulfat den Alaun $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ oder $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$. Diesem Doppelsalz entsprechen viele ähnliche Salze, bei denen $Al_2(SO_4)_3$ durch Eisenoxyd-, Chromoxyd-, Manganoxydsulfat oder K_2SO_4 durch Natrium-, Lithium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium-, Thalliumsulfat ersetzt ist. Zu den Alaunen rechnet man auch die Doppelsalze, welche anstatt H_2SO_4 Selensäure enthalten. Alle Alaune krystallisiren in Octaëdern.

Kaliumaluminiumsulfat, Kalialaun $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$; MG. 946,46; 100 Thle. enthalten 18,38 K_2SO_4, 36,07 $Al_2(SO_4)_3$, 45,55 H_2O oder 9,96 K_2O, 10,76 Al_2O_3, 33,73 SO_3, 45,55 H_2O.

Geschichtliches. Wahrscheinlich ist der Alaun zuerst im Morgenlande hergestellt worden. Geber erwähnt einen Eisenalaun von Roccha, den er durch Umkrystallisiren reinigte. Die abendländischen Alchemisten bezeichneten das Salz zum Unterschiede von den Vitriolen als „alumen de rocca“. Die Franzosen nannten ihn alun de roche. Im 13. Jahrh. bestand eine Alaunsiederei in Smyrna, wo der Alaun durch Rösten von Alaunfels, Auslaugen und Kryst. gewonnen wurde. Im 15. Jahrh. entstanden auf der Insel Ischia Alaunwerke und bei Tolfa im Kirchenstaat (römischer Alaun). Agricola und Libavius beschreiben schon die Verwendung von Alaunschiefer und Alaunerde, welche Erze man röstete oder verwittern liess und auslaugte. Die Laugen wurden, um den vorhandenen Vitriol abzuscheiden, mit gefaultem Urin oder Pottasche verwendet und Hoffmann (1722) hielt diesen Zusatz für nothwendig, um die Rohlauge zum Krystallisiren zu bringen. Bergmann und Scheele wussten, dass der Alaun Kali enthält, hielten es jedoch für eine Verunreinigung. Marggraf und Lavoisier erkannten zuerst, dass der Alaun ein Doppelsalz sei. Chaptal und Vauquelin (1797) bewiesen dies später und zeigten auch, dass K durch NH_4 vertreten werden könne.

Vorkommen. Kalialaun findet sich in vulkanischen Gegenden, wo Dämpfe von SO_2 und H_2SO_4 auf Thonerde und Kali enthaltende Gesteine einwirken (Solfatara bei Neapel, Puzzuolo auf den Inseln Volcano und Milo). Für die Darstellung des Alauns kommen in Betracht Alunit (Alaunstein, basischer Alaun), nach Mitscherlich (J. pr. 83. 455) $K_2SO_4 . 3(AlO)_2SO_4 + 6H_2O$ oder $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2H_6O_6$ zu Tolfa bei Civita vecchia, bei Muzsai in Ungarn, meist Gänge im Trachyt bildend, Alaunschiefer und Alaunerde, Gemenge von Aluminiumsilikaten, Schwefeleisen und organischen, bituminösen Substanzen. Der Schiefer kommt in Skandinavien, im Harze, Thüringen, Schlesien, am Niederrhein, Vogesen, in Schottland und am Ural vor; die Alaunerde bei Freienwalde, Muskau, Düben, Bornstädt etc. Ueber die Entstehung von Alaunerde in der Natur siehe Müller (J. pr. 59. 257).

Gewinnung. Alaunstein wird in Oefen geröstet, mit H_2O befeuchtet und monatelang der Verwitterung preisgegeben. Das Produkt wird dann mit heissem H_2O ausgezogen, die Lauge konz. und

zur Kryst. gebracht (römischer Alaun). Durch eisenoxydhaltigen Schlamm röthlich gefärbte Krystalle (oft nachgeahmt durch gewöhnlichen, mit Ziegelmehl gefärbten Alaun). Enthält oft Spuren von basischem Alaun, welcher beim Krystallisiren die Würfelform veranlasst.

Alaunerde und Alaunschiefer lässt man verwittern, bei grösserer Dichtigkeit der Erze werden sie geröstet. Der Schwefelkies geht beim Verwittern in Eisenvitriol und freie H_2SO_4 über (Mitscherlich und Otto). Durch weitere Oxydation bildet sich basisches und neutrales Eisenoxydsulfat und abermals freie H_2SO_4. Das neutrale Oxydsulfat wirkt mit der freien H_2SO_4 auf den Thon ein und bildet neutrales Thonerdesulfat neben basischem Eisensalz. Kalk- und magnesiareiche Erze sind zu vermeiden, da sie H_2SO_4 entziehen.

Der Verwitterungsprozess dauert ein Jahr und länger. Beim Röstprozess entsteht aus dem Schwefelkies (FeS_2) SO_2 und Eisenvitriol. SO_2 bildet weiter H_2SO_4, welche die Thonsubstanz durchdringt und Thonerdesulfat und Eisenvitriol liefert. Bei Rothglut entsteht schliesslich basisches Eisenoxydsalz und H_2SO_4, welche abermals Thonerdesulfat bildet. Die verwitterte oder geröstete Masse wird mit H_2O ausgelaugt, die Lauge eingedampft, wobei sich Eisenvitriol und basische Eisensalze ausscheiden, und dann unter beständigem Umrühren oder Umschütteln mit einem Kaliumsalz KCl oder K_2SO_4 versetzt. Hat man reines, schwefelsaures Aluminium in der Lsg., so benutzt man K_2SO_4, da durch dieses alles Aluminiumsulfat in Alaun übergeführt wird. Bei Verunreinigungen durch Eisenoxyd-, Eisenoxydul-, Magnesiumsulfat setzt man KCl hinzu, welches auf Kosten der Verunreinigungen in Sulfat verwandelt wird, so dass die Umsetzung ebenfalls eine vollständige ist. Soll bei grossem Eisengehalte der Alaunerde $FeSO_4$ als Nebenprodukt gewonnen werden, so nimmt man ein Gemenge von K_2SO_4 und etwas KCl. Das gefällte Alaunkrystallmehl wird mit H_2O gewaschen und schliesslich umkryst.

Aus Thon und Schwefelsäure. Spence (D. **166**. 360; B. **1869**. 506) zieht rohe Schiefer zunächst mit verd. HCl aus, um sie vom Fe zu befreien, röstet und zerkleinert sie und erh. sie in Bleipfannen mit H_2SO_4 vom SG. 1,375 zwei bis drei Tage lang auf 170°. Aehnlich lässt sich Thon, Bauxit, Feldspath, Kryolith auf Aluminiumsulfat verarbeiten. Pfeifenthon und Porzellanerde werden gewöhnlich vorher gebrannt und dann mit H_2SO_4 behandelt (J. pr. **59**. 257). Mohr und Claude (Polyt. Centrbl. **1852**. 1340), Gossage (ibid. **1852**. 1484) schliessen Thon (Feldspath) mit Pottasche auf, brennen die breiige Masse schwach und behandeln mit konz. H_2SO_4. Richardson (Z. **1862**. 310) und L. de Laminne (ibid. **1864**. 270) zersetzen den Alaunschiefer durch SO_2 (aus dem Röstprozess schwefelhaltiger Erze gewonnen). Durch Stehen der Laugen an der Luft wird Sulfat gebildet. Clemm benutzt zur Darstellung von Alaun Stassfurter Salze. Er löst, Schiefer- oder Bauxitthonerde in HCl und setzt Schönit ($K_2SO_4 . MgSO_4 + 6H_2O$) und Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$) hinzu. Es entsteht $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3$ und $MgCl_2$, welches leicht durch Kryst. zu trennen ist.

Hochofenschlacken zersetzt Crossley (Ch. N. **20**. 55) mit HCl und fällt die Thonerde durch $CaCO_3$.

Eigenschaften. Kryst. mit 24 Mol. H_2O in regelmässigen durchsichtigen Octaëdern mit Andeutung von Würfelflächen. Es treten

auch verzerrte Octaëder auf, welche dann flach, tafelartig erscheinen. Unter gewissen Umständen kryst. er in Würfeln (s. basischer Alaun). Lösl. in H_2O, die Lsg. schmeckt süsslich zusammenziehend, reagirt stark sauer. 100 Thle. H_2O lösen nach Poggiale an Alaun:

	kryst.	wasserfrei		kryst.	wasserfrei
bei 0°	3,9	2,1	bei 60°	66,6	26,7
„ 10°	9,5	5,0	„ 70°	90,7	35,1
„ 20°	15,1	7,7	„ 80°	134,5	45,7
„ 30°	22,0	11,0	„ 90°	209,3	58,6
„ 40°	31,0	14,9	„ 100°	357,5	74,5
„ 50°	44,1	20,1			

Nach Brandis lösen 100 H_2O bei 12,5° = 17,5; bei 37,5° = 45,5; bei 50° = 50; bei 62,5° = 250; bei 70° = 1000; bei 87,5° = 1666 Thle. kryst. Alaun. Siede-T. der gesättigten Lsg. nach Mulder 111,9°.

Gehalt der Lsgn. .	1	2	3	4	5	6%
SG. bei 17,5° . .	1,0065	1,0110	1,0166	1,0218	1,0269	1,0320

Gehalt der Lsgn. und SG. bei 17,5° nach Gerlach.

SG.	$K_2Al_2(SO_4)_4$	$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$	SG.	$K_2Al_2(SO_4)_4$	$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$
	%	%		%	%
1,0205	2,1792	4	1,0635	6,5379	12
1,0415	4,3548	8	1,0690	7,0824	13

In Alk. unlösl. Bei längerem Liegen an der Luft verwittert Alaun, indem durch Aufnahme von NH_3 aus der Luft basischer Alaun entsteht. Ueber H_2SO_4 verliert Alaun 18 Mol. H_2O. Schmilzt bei 92,5° im Krystallwasser und verliert dabei H_2O. Bei 100° verliert er langsam sein H_2O, schneller in einem Strome trockener Luft (Kraut, B. **1875**. 1630; **1877**. 456). SG. 1,724 (Kopp), das des vorsichtig entwässerten Alauns nach O. Pettersson 2,689. Ueber 180° erh. zersetzt er sich; bei starkem Glühen zerfällt er in SO_2, O, Al_2O_2 und K_2SO_4. Mit reduzirenden Substanzen wie Zucker, Kienruss etc. geglüht liefert er eine an der Luft entzündbare Masse (Alaunpyrophor). Salm Horstmar (J. pr. 52. 319) erhielt durch Schmelzen von Thonerde mit saurem K_2SO_4 und Auslaugen der Schmelze kleine, sechsseitige Krystalle von wasserfreiem Alaun. Der geglühte oder gebrannte Alaun (Alumen ustum) bildet eine weisse, lockere Masse, welche sich sehr langsam in H_2O löst.

Neutraler und basischer Alaun. Versetzt man eine Lsg. von Alaun nach und nach mit KOH oder NH_3, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf. Ebenso wirken kohlensaure Alkalien unter Entweichen von CO_2. Die entstandene Lsg. nennt man eine Lsg. von neutralem Alaun, obwohl sie basischen Alaun $K_2SO_4.Al_2O(SO_4)_2$ enthält. Beim Erhitzen scheidet sich unlösl., noch basischerer Alaun $(AlO)_2SO_4$ aus, der mit $6H_2O$ kryst. (unlösl. Alaun).

Er entsteht auch beim Kochen von Alaun mit Thonerdehydrat, findet sich als Alaunstein und liefert nach schwachem Glühen beim Auslaugen mit H_2O gewöhnlichen Alaun und unlösl. Thonerde. Nach Mitscherlich (J. pr. **83**. 474) hat der Löwigit ähnliche Zusammensetzung ($K_2O.3Al_2O_3.4SO_3+9H_2O$). Aus Lsgn., die basischen Alaun enthalten, kryst. dieser in Würfeln (kubischer Alaun), (Kopp, A. **94**. 122; v. Hauer, J. **1865**. 181; Pelouze, Frémy, Peligot, D'Arcet, Löwel, J. pr. **59**. 152). Die Würfel entstehen jedoch nur bei niederen T., über 45° bilden sich Octaëder. Pelouze und Frémy fügen einer Alaunlsg. von 40 bis 45° K_2CO_3 bis zum bleibenden Niederschlage zu, filtr. und lassen in gelinder Wärme kryst. Die Würfel sind meist trübe, was jedoch nicht von ausgeschiedenem, unlösl. basischem Alaun herrührt (Kopp l. c.). Nach Polis (B. **1880**. 360) erhält man durchsichtige Würfel, wenn man der Alaunlsg. Soda hinzufügt.

Anwendung. Alaun dient zur Herstellung von Farben und Farblacken, zu Beizen in der Färberei, ein Gemisch von Alaun und Kochsalz wird zum Weissgerben verwandt. Zur Reinigung von Trinkwasser und zum Leimen von Papier. Zum Färben von Goldwaaren. Als feuerfester Ueberzug von Holz und Gespinnsten, kräftiges Erhärtungsmittel für Gips. Arzneimittel.

Natriumaluminiumsulfat, Natronalaun $Na_2SO_4.Al_2(SO_4)_3+24H_2O$. MG. 914,39; 100 Thle. enthalten 37,3 $Al_2(SO_4)_3$, 15,5 Na_2SO_4, 47,2 H_2O. Kryst. bei freiwilligem Verdunsten gemischter konz. Lsgn. von Na_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$, oder beim Ueberschichten des Gemisches mit starkem Weingeist. Findet sich als Mendozit. 1 Thl. Alaun bei 13° in 2,14 Thln., bei 100 in 1 Thl. H_2O lösl. (Zellner, Schw. **36**. 183). SG. 1,699 bei 18° (Pettersson). Verwittert an trockener Luft und verliert zwischen 40 und 50° alles H_2O.

Rubidiumaluminiumsulfat, Rubidiumalaun $Rb_2SO_4.Al_2(SO_4)_3+24H_2O$. SG. 1,89 bei 20°, wasserfrei 2,792. Wlösl. in H_2O. 100 Thle. H_2O lösen 2,27 Thle. bei 17°. Redtenbacher (J. **1865**. 704; J. pr. **94**. 442) gründet auf der verschiedenen Lösl. des Kalium-, Rubidium- und Cäsiumalauns die Trennung der drei Metalle.

Cäsiumaluminiumsulfat, Cäsiumalaun $Cs_2SO_4.Al_2(SO_4)_3+24H_2O$. SG. 1,998 bei 19° (Pettersson), wlösl. in H_2O. 100 Thle. H_2O bei 17° lösen 0,619 Thle. Alaun.

Ammoniumaluminiumsulfat, Ammoniakalaun $(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3+24H_2O$. MG. 904,42; 100 Thle. enthalten 14,57 $(NH_4)_2SO_4$, 37,75 $Al_2(SO_4)_3$, 47,68 H_2O.

Wird durch Mischen heisser Lsgn. von Aluminiumsulfat und Ammoniumsulfat dargestellt. Kryst. beim Erkalten. Kalte Lsgn. liefern nur Krystallmehl. Man verarbeitet Alaunerde, Alaunschiefer, Thon etc. wie auf Kalialaun und fällt mit $(NH_4)_2SO_4$ (Fleck, D. **166**. 360; Heeren, Pol. Centrbl. **1852**. 1267).

Durchsichtige, farblose Octaëder. Verliert beim Erhitzen H_2O und hinterlässt geglüht reine Thonerde. Nach Poggiale lösen 100 Thle. H_2O:

	krystallisirten Alaun	wasserfreien Alaun		krystallisirten Alaun	wasserfreien Alaun
bei 0°	5,2 Thle.	2,6 Thle.	bei 60°	51,3 Thle.	21,1 Thle.
„ 10°	9,1 „	4,5 „	„ 70°	72,0 „	26,9 „
„ 20°	13,6 „	6,5 „	„ 80°	103,0 „	35,2 „
„ 30°	19,3 „	9,0 „	„ 90°	187,8 „	50,3 „
„ 40°	27,3 „	12,3 „	„ 100°	422,0 „	70,8 „
„ 50°	36,5 „	15,9 „			

Nach Mulder (Scheidekund. Verhandl. **1864**. 91) lösen 100 Thle. H_2O bei 0° 2,9 Thle., bei 110,6° (Siede-T. der ges. Lsg.) 207,7 Thle., nach Pohl (J. pr. **56**. 217) bei 17,5° 8,74 Thle. des wasserfreien Alauns.

Gehalt der Lsgn.	1	2	3	4	5	6%
SG.	1,0060	1,0109	1,0156	1,0200	1,0255	1,0305

SG. 1,631. Die wässerige Lsg. reagirt stark sauer, durch Zusatz von Alkali oder kohlensaurem Alkali erhält man neutralen und basischen Alaun $[(NH_4)_2SO_4.3(AlO_2)SO_4 + 9H_2O]$ (Gmelin, vergl. Riffault, A. ch. **16**. 359). Kryst. auch in Würfeln (Stolba, J. pr. **93**. 117).

Magnesiumaluminiumsulfat $MgSO_4.Al_2(SO_4)_3 + 25H_2O$. Kryst. aus dem mit H_2SO_4 angesäuerten Gemisch beider Salzlösgn. nicht regulär. Der Faseralaun aus Südafrika (Bosjemansfluss) ist wohl dasselbe Salz. Apjohn und Kane fanden darin 25 Mol. H_2O. Pikraluminit ist nach Stromeyer $2MgSO_4.Al_2(SO_4)_3 + 28H_2O$. Klauer beschreibt $3MgSO_4.Al_2(SO_4)_3 + 36H_2O$.

Zinkaluminiumsulfat, Zinkalaun $ZnSO_4.Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Von Kane (A. ch. **72**. 290) durch Verdunsten der gemischten Lsgn. erhalten.

Kupferaluminiumsulfat $2CuO.2Al_2O_3.3SO_3.21H_2O$ findet sich als Cyanotrichit in smalteblauen Krystallen.

Silberaluminiumsulfat, Silberalaun $Al_2(SO_4)_3.Ag_2SO_4 + 24H_2O$. Nach Church und Northcote (Ch. N. **9**. 155) durch Erhitzen von Ag_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ mit etwas H_2O im zugeschmolzenen Rohre bis zur Lsg. des Ag_2SO_4 erhalten; Octaëder, durch H_2O zersetzbar.

Aluminium und Stickstoff.

Aluminiumnitrid Al_2N_2; MG. 82,10; 100 Thle. enthalten 65,871 Al, 34,129 N. Bildet sich beim starken Glühen von Al in N (Briegleb und Geuther, Soc. **1876**. 349; A. **186**. 155). Mallet (A. **186**. 155) erhielt es durch Erhitzen von Al und trockenem Na_2CO_3 im Kohlen- oder Kalktiegel unter Mitwirkung des N der heissen Ofenluft.

Kleine, gelbe Krystalle oder amorph; die Krystalle sind weicher als Glas, werden an feuchter Luft schwefelgelb und zerfallen unter Entwickelung von NH_3. Verbrennt, an der Luft erh., langsam zu Al_2O_3. Säuren und kaustische Alkalien wirken rasch zersetzend.

Aluminiumnitrat $Al_2(NO_3)_6 + 18H_2O$. Beim Verdampfen einer sauren Lsg. von Thonerdehydrat in HNO_3 erhalten. Schiefe rhombische, breite Prismen, beim Abdampfen meist gummiartig, sehr zerfliesslich, llösl. in H_2O, Alk. und HNO_3, S. ca. 70°, gibt mit Natriumbikarbonat gemischt eine bedeutende Kälte (Ordway, Ph. C. **1850**. 282), beim Erhitzen auf dem Wasserbad basisches Salz, bei 140° Aluminiumhydroxyd. Die wässerige Lsg. löst Thonerde unter Bildung von basischen Salzen. Ordway (Sill. Am. [2] 29. 203) beschreibt $2Al_2O_3.3N_2O_5 + 3H_2O$; Ditte $Al_2(NO_3)_2 + 4H_2O$, kleine, weisse Nadeln.

Eine Lsg. von Aluminiumnitrat, aus Alaun und Bleinitrat dargestellt, dient in der Färberei als Beize.

Aluminium und Phosphor.

Aluminiumphosphid. Soll beim Erhitzen von Al in Phosphordampf oder PH_3 unter Feuererscheinung entstehen. Schwarzgraues Pulver, nimmt unter dem Polirstahl Metallglanz an, gibt mit H_2O PH_3 (Wöhler).

Aluminiumphosphit. Durch Fällen von neutralem Aluminiumsalz mit Ammoniumphosphit (H. Rose, P. A. 9. 39; A. P. [3] 5. 125).

Aluminiumhypophosphit. Man löst frisch gefälltes Thonerdehydrat in phosphoriger Säure und verdampft im Vacuo. Dicker Schleim, trocknet zu einer glänzenden, gummiähnlichen Masse (H. Rose l. c. **12**. 86).

Aluminiumorthophosphate. $Al_2(PO_4)_2$ entsteht beim Fällen einer neutralen Aluminiumsalzlsg. mit Na_2HPO_4 so lange noch ein Niederschlag entsteht, und nachherigem Glühen (Rammelsberg, J. pr. **89**. 116; Wittstein und Millot, C. r. **82**. 89; P. A. **64**. 407). Ludwig nimmt die Formel $8Al_2O_3.9P_2O_5$ an (Ph. Centrbl. **1850**. 110), P. Schweitzer (B. 3. 310) $4Al_2O_3.5P_2O_5.58H_2O$. A. de Schulten (C. r. **98**. 1583) erhielt $Al_2(PO_4)_2$ wasserfrei durch Erhitzen von wässerigem Natriumaluminat mit überschüssiger H_3PO_4 im zugeschmolzenen Rohre auf 250°. Hexagonale Prismen, SG. 2,59, in Weissglut unschmelzbar, wird von konz. HCl oder HNO_3 nicht, von heisser konz. H_2SO_4 schwer angegriffen, von schmelzendem Na_2CO_3 leicht. Rammelberg's Niederschlag ist getrocknet ein lockeres weisses Pulver, mit 6 bis 9 Mol., nach Wittstein 8 Mol. H_2O.

Hautefeuille und Margottet (C. r. **106**. 135) erhielten durch Erhitzen einer Lsg. von Thonerdehydrat in H_3PO_4 auf 100° $Al_2O_3.3P_2O_5 + 6H_2O$ in farblosen Prismen, auf 150 bis 200° erh. $Al_2O_3.3P_2O_5 + 4H_2O$ in langen Nadeln, über 200° $Al_2O_3.3P_2O_5$ in regulären Tetraëdern.

Basisches Aluminiumphosphat. Aus der Lsg. von noch feuchtem $Al_2(PO_4)_2$ in verd. HCl fällt NH_3, gelatinöses $4Al_2O_3.3P_2O_5$, welches lufttrocken 18 Mol., bei 100° getrocknet 15 Mol. H_2O enthält und beim Glühen wasserfrei wird. Ludwig hält den Niederschlag für $Al_2(PO_4)_2$. Wittstein beschreibt $2Al_3O_3.P_2O_5$. Munroe (A. **159**. 278) erhielt dasselbe Salz mit $8H_2O$ durch Fällen von Kaliumalaun mit überschüssigem Natriumphosphat. Fuchs beschreibt $3Al_2O_3.2P_2O_5 + 8$

oder $12H_2O$, Millot (Bl. [2] 22. 244; 26. 267) $2Al_2O_3.3P_2O_5 + 16H_2O$, welches beim Behandeln mit H_3PO_4 $Al_2O_3.2P_2O_5 + 8H_2O$ liefern soll.

Alle diese Phosphate schmelzen bei hoher T. zu einer porzellanartigen Masse, werden in feuchtem Zustande von H_3PO_4 gelöst unter Bildung von saurem Salze, welches zu farblosem Glase schmilzt. Essigsäure löst nur in der Kälte, in der Wärme scheidet sich Aluminiumphosphat aus. NaOH und KOH lösen feuchtes Aluminiumphosphat, NH_4Cl scheidet es wieder aus. In NH_3 auch lösl. Zusatz von Kaliumsalz zur schwefelsauren Lsg. liefert Alaun (anal. Thonerde). Weinsäure verhindert die Fällung von Aluminiumphosphat durch NH_3. Aus alkalischer Lsg. von Aluminiumphosphat fällt Natriumsilikat beim Kochen Natrium- bezw. Kaliumaluminiumsilikat, in der Flüss. bleibt Alkaliphosphat.

Aluminiumphosphate finden sich zahlreich in der Natur: Kallait $2Al_2.P_2O_5.5H_2O$ mit wenig Cu und Fe, mikrokrystallinisch (himmelblau Türkis); Wavellit $3Al_2O_3.2P_2O_5.12H_2O$, rhombisch; Variscit $Al_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ mit Mg, etwas Fe und Cr, rhombisch; Fischerit $2Al_2O_3.P_2O_5.8H_2O$ mit etwas Fe und Cu, rhombisch, Peganit $2Al_2O_3.P_2O_5.6H_2O$ mit wenig Cu und Fe, rhombisch. Mit Calciumphosphat, Magnesia, Eisenoxyd, Fluoriden und Sulfaten findet sich Aluminiumphosphat in vielen anderen Mineralien.

Lithiumaluminiumorthophosphat $4Li_3PO_4.Al_2(PO_4)_2 + 30H_2O$. Frisch gefälltes Aluminiumphosphat in Alkalilauge gelöst wird durch Chlorlithium gefällt; in H_2O unlösl., in Säuren llösl. Pulver.

Aluminiumpyrophosphat wird aus neutraler Aluminiumsalzlsg. durch Natriumpyrophosphat gefällt, ist nach Schwarzenberg lufttrocken $Al_4(P_2O_7)_3 + 10H_2O$, geglüht $Al_4(P_2O_7)_3$ (Rose, P. A. 76. 16; Wittstein, Repert. 63. 224).

Lösl. in starken Säuren, nicht in Essigsäure, lösl. in NaOH, in NH_3 und $Na_4P_2O_7$, im letzteren Falle entsteht ein lösl. Doppelsalz.

Natriumaluminiumpyrophosphat (Schwarzenberg, A. 65. 147; Persoz, ibid. 163).

Aluminiummetaphosphat $Al_2(PO_3)_6$ entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Thonerde in überschüssiger verd. H_3PO_4 und Erhitzen des Rückstandes auf 316° (Madrell, A. 61. 59). Beim Zusammenschmelzen von Thonerde mit Metaphosphorsäure und etwas Silberphosphat (Hautefeuille und Margottet, C. r. 96. 849, 1142).

Nach Madrell ein weisses Pulver, nach Hautefeuille und Margottet farblose, durchsichtige, reguläre Krystalle (Würfel mit Octaëder).

$2Al_2O_3.Ag_2O.4P_2O_5$ wird nach Hautefeuille und Margottet durch Schmelzen von 2 Thln. Thonerde mit einer Mischung von 4,6 Thln. HPO_3 und 8 Thln. Silberorthophosphat erhalten. Auch durch Behandeln von Aluminiumphosphat mit dem dreifachen Gewichte Silberphosphat. Durchsichtige, stark doppelt brechende, rhombische Prismen.

Aluminium und Arsen.

Aluminiumarsenat $Al_2(AsO_4)_3$. Nach Coloriano (C. r. **103.** 273) aus neutralem Natriumarseniat und $Al_2(SO_4)_3$ bei 200° erhalten.

Aluminium und Antimon.

Aluminiumantimoniat. Durch Wechselzersetzung als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten.

Aluminium und Kohlenstoff.

Aluminiumkarburet. Deville nimmt eine Verbindung des Al mit C an (A. ch. [3] **43.** 15), nach Mallet existirt dieselbe nicht (A. **186.** 155).

Aluminiumcyanid ist nicht bekannt. Das Hydroxyd löst sich nicht in HCN und auch durch wechselseitige Zersetzung konnte keine Verbindung hergestellt werden (Fresenius und Haidlen, A. **43.** 129).

Aluminiumrhodanid, Aluminiumsulfocyanid, Aluminiumthiocyanat, $Al_2(CNS)_6$. Aluminiumhydroxyd löst sich in Schwefelcyanwasserstoffsäure, die Lsg. zersetzt sich beim Abdampfen. Entsteht auch aus Aluminiumsulfat mit Baryum- oder Calciumrhodanid. Ist die Lsg. durch Eisenoxydgehalt roth gefärbt, so verschwindet die Färbung durch Erhitzen, indem das Oxyd zu Oxydul reduzirt wird. Hierauf beruht die Anwendung des Rhodanids als Beize beim Alizarindruck. Vortheilhaftere Beizen als das Rhodanid sind basische Rhodanide, die aus mit Kreide abgestumpftem Alaun oder Aluminiumsulfat erhalten werden. Liechti und Suida (Mitth. d. Gewerbemuseums in Wien **1883.** 3) stellten Lsgn. von stets steigender Basicität bis $Al(CNS)_2(OH)_4$ dar. Die Lsgn. trüben sich beim Erhitzen um so stärker, je basischer sie sind.

Aluminiumkarbonat. $Al_2O_3.CO_2$ fällt Parkman (Ph. Centrbl. **1850.** 282) aus einer durch Eis gekühlten Lsg. von Alaun mit einer ebenfalls gekühlten Lsg. von Na_2CO_3 und wäscht den Niederschlag mit kohlsäurehaltigem Eiswasser. Muspratt und Wallace erhielten Niederschläge $3Al_2O_3.2CO_2$; Langlois $8Al_2O_3.3CO_2$. Bley fand in den Niederschlägen 5,3 bis 11,4% CO_2. Nach H. Rose (A. **72.** 120) enthält der durch $(NH_4)_2CO_3$ in Alaunlsg. hervorgebrachte Niederschlag eine Verbindung von Thonerdehydrat mit Ammoniumbikarbonat (Bley, J. pr. **39.** 1). Nach Urbain und Reboul (J. de pharm. et chim. [4] **30.** 340) ist der Niederschlag $2Al_2O_3.CO_2 + 8H_2O$, was von M. Barth (A. **202.** 372) nicht bestätigt wird.

Kaliumaluminiumkarbonat $K_2O.Al_2O_3.2CO_2 + 5H_2O$ (bei 90° getrocknet) entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von K_2CO_3 unter gleichzeitigem Einfliessen von Natronaluminat oder aus Kaliumaluminat mit Natriumbikarbonat.

Natriumaluminiumkarbonat $2Na_2O.3Al_2O_3.3CO_2$ wird durch Fällen

von kochender Alaunlsg. mit überschüssigem Natriumsesquikarbonat und weiteres Kochen erhalten (H. Bley, J. pr. 39. 22). Flockiger Niederschlag.

Ammoniumaluminiumkarbonat $(NH_4)_2O.Al_2O_3.2CO_2 + 4H_2O$ oder $NH_4(AlO)CO_3 + 2H_2O$ wird durch Fällen von Al_2Cl_6 mit überschüssigem Ammoniumkarbonat, Kochen und Auswaschen des Niederschlages mit H_2O erhalten. Voluminöser Niederschlag (H. Rose, P. A. 91. 460).

Aluminium und Silicium.

Aluminiumsilicium ist im käuflichen Al enthalten.

Aluminiumsilikat $Al_2Si_3O_9$ wird wasserhaltig aus heisser verd. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ durch neutrales Natriumsilikat gefällt. Von Ammon (J. 1862. 141). $Na_2Al_2(SiO_3)_4$ wird gefällt, wenn man die Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ zu der Lsg. des Na_2SiO_3 hinzufügt, so dass letzteres im Ueberschusse ist.

$\mathbf{2Na_2O.SiO_2 + 2Al_2O_3.3SiO_2(Na_2Al_2Si_2O_8)}$ entsteht beim Versetzen einer mit NaOH alkalisch gemachten, siedenden Lsg. von Natriumsilikat mit Thonerdehydrat; Anfangs löst sich letzteres, dann scheidet sich das Doppelsilikat als dichtes, weisses Pulver aus; wahrscheinlich im Ultramarin enthalten. Dasselbe oder ein ähnliches Doppelsilikat entsteht beim Eintragen von hydratischer SiO_2 in eine alkalische Lsg. von Natriumaluminat; nach Gorgen (C. r. 102. 1108 und 1164; A. ch. [7] 10. 145) entsteht hierbei $2SiO_2.Al_2O_3.R_2O$, mit Na_2CO_3 bei Kirschrothglut $3SiO_2.2Al_2O_3.3Na_2O$ (doppelt brechende Prismen), bei heller Rothglut $SiO_2.2Al_2O_3.3Na_2O$. Durch Erhitzen gleicher Mol. Kaolin und Soda auf die T. des Ultramarinofens entsteht nach P. Silber (B. 1881. 941) ebenfalls $Na_2Al_2Si_2O_8$. Durch Erhitzen dieses Silikates mit überschüssiger konz. Silberlsg. unter Druck entsteht $Na_4Ag_2Al_6Si_6O_{24}$; durch weiteres Behandeln mit Silberlsg. entsteht $Ag_4Al_2Si_2O_9$ als kanariengelbes Pulver. Durch andauerndes Behandeln mit NaCl kann man wieder alles Ag als AgCl ausscheiden.

Beim Verdampfen eines natürlichen Aluminiumsilikates oder eines Doppelsilikates von diesem und Alkalisilikat mit konz. Natronlauge und Behandeln des Rückstandes mit H_2O löst sich Natriumsilikat oder Natriumaluminat und es bleibt nach Deville stets $Na_2SiO_3.Al_2Si_2O_7.3H_2O = H_4Na_2Al_2(SiO_4) + H_2O_3$ zurück. Aus Sodalauge fällt CO_2 weisses, pulveriges $2Al_2O_3.3SiO_2 + 3H_2O = Al_4Si_3O_{12}$.

Natürlich vorkommende Silikate. Disthen (Cyanit) Al_2SiO_5, ein Salz der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$, in welcher 3 At. H durch 1 At. Al, das vierte durch AlO ersetzt ist. Trikline Prismen, SG. 3,48 bis 3,68, Härte 5 bis 7. Gleiche Zusammensetzung haben: Andalusit, rhombische Säulen, SG. 3,10 bis 3,17, Härte 7 bis 7,5 und Sillimanit, rhombisch, SG. 3,23 bis 3,24, Härte 6 bis 7. Topas, nach Rammelsberg $5Al_2SiO_5 + Al_2SiFl_{10}$, rhombische, wasserhelle, meist aber wein- oder honiggelb gefärbte Säulen. SG. 3,514 bis 3,567, Härte 8. Staurolith $3(MgFe)O.6Al_2SiO_5 + H_2O$, rhombisch, SG. 3,34 bis 3,77, Härte 7 bis 7,5.

Sehr gross ist die Zahl der natürlichen Doppelsilikate, welche

Aluminiumsilikat mit anderen Silikaten bildet. In denselben ist sehr häufig Al_2O_3 durch das isomorphe Fe_2O_3 vertreten und ebenso häufig vertreten darin einander die isomorphen Basen RO. Eine der wichtigsten Gruppen ist die

Feldspathgruppe. Monokliner Feldspath, Orthoklas, Kalifeldspath $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$. Gewöhnlich fleischfarben, durchscheinend, auch grau mit Perlmutterglanz. Gemengtheil des Granits und Gneiss. Als Adular, farblos, durchsichtig, stark glänzend, SG. 2,558 (St. Gotthard). In vulkanischen Gebirgsarten, wie Trachyt und Klingstein, als glasiger Feldspath (Sanidin). Durch Zersetzung und Verwitterung des Orthoklas entsteht der Thon.

Trikline Feldspathe, Plagioklase, Klinoklase. a) Mikroklin, Zusammensetzung wie Orthoklas. Hierher gehören die grünen Amazonensteine. SG. 2,540. b) Albit, Natronfeldspath $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$. Farblos, weiss oder wasserhell. SG. 2,59 bis 2,64, Härte 6 bis 6,5. c) Anorthit, Kalkfeldspath $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$. In vulkanischen Gesteinen, auch in Meteoriten vorkommend. SG. 2,67 bis 2,76, Härte 6.

Gemische von obigen Feldspäthen bilden: der Oligoklas, Natronkalkfeldspath $2(CaNa_2)O.2Al_2O_3.9SiO_2$. Triklin, in kryst. Schiefern und im vulkanischen Gebirge. SG. 2,60, Härte 6. Auch etwas K enthaltend. Labradorit (Kalkfeldspath) $Na_2CaO.Al_2O_3.3SiO_2$. Triklin. Schwarzgrün, farbenspielend. SG. 2,68 bis 2,74, Härte 6. Andesin $Na_2CaO.Al_2O_3.4SiO_2$, triklin, in vulkanischen Gegenden der Anden. SG. 2,67 bis 2,69.

Die **Glimmer** sind Doppelsilikate der Alkalien und Magnesia und der Thonerde und Eisenoxyd. Man unterscheidet: Kaliglimmer (Muskovit), Magnesiaglimmer (Phlogopit), Lithionglimmer (Lepidolith). Die Zusammensetzung einer Anzahl namentlich eisenfreier Kaliglimmer ist nach Rammelsberg $K_2Al_2Si_2O_8$ (Salze der Orthokieselsäure), wobei stets ein Theil des K durch Mg, Mn oder Fe ersetzt ist. Einige Glimmer entsprechen auch der Formel $K_2Al_4Si_4O_{15}$. Der Lithionglimmer enthält auch Fl (Tschermak).

Das Kaliumaluminiumsalz der gewöhnlichen Kieselsäure H_2SiO_3 ist im Leucit $K_2SiO_3.Al_2Si_3O_9$ (in der Lava des Vesuvs) enthalten. Das entsprechende Natriumsilikat ist der Analcim, welches jedoch wasserhaltiger ist. Beide kryst. regulär. Der Nephelin, ebenfalls ein Kalithonerdesilikat, ist nach Rammelsberg $5Na_2Al_2Si_2O_8 + K_2Al_2Si_4O_{12}$. Sodalith, Nosean und Hauyn enthalten $Na_2Al_2Si_2O_8$ und geringe Mengen NaCl bezw. Na_2SO_4.

Die **Zeolithe** sind wasserhaltige Doppelsilikate von Thonerde und von Basen R_2O oder RO (überwiegend Na resp. Ca). Sie schäumen vor dem Löthrohr stark auf und werden durch HCl, oft unter Abscheidung gallertartiger oder pulvriger Kieselsäure, zersetzt. Hierher gehören der Mesotyp oder Natrolith $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$ (rhomb.), der Mesolith, Stilbit $H_4CaAl_2Si_6O_{18} + 3H_2O$ (monokl.) und der Chabasit $(H.K)_2CaAl_2Si_5O_{15} + 6H_2O$ (rhomboëdr.). Die unter dem Namen Seifenstein bekannten Mineralien, welche sich schlüpfrig anfühlen, enthalten Thonerde- und Magnesiasilikat.

Thon ist im Wesentlichen ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, welches durch Zersetzung des Feldspaths entstanden ist. $Al_2O_3 . 2SiO_2 + 2H_2O$ (Forchhammer). Mit H_2O liefert er eine bildsame (plastische) Masse. Es schlemmt sich leicht mit H_2O auf und ist daher häufig vom Entstehungsorte fortgeführt worden; durch Ablagerung aus dem in Mulden stehenden Wasser entstanden die Thonlager von sekundärer Lagerstätte. Den an primärer Lagerstätte lagernden Thon nennt man Kaolin, Porzellanerde oder Porzellanthon. Derselbe zeigt häufig noch die Gestalt des Feldspaths und enthält Beimengungen von unzersetztem Mineral, von Quarz, Glimmer u. s. w. (Forchhammer, Graham-Otto **1889**. IV. Abth.). Rammelsberg und Bischoff geben für Kaolinthon die Formel $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$. Reiner Kaolinthon ist unschmelzbar, Beimengungen von Feldspath, Kalk, Eisenoxydul, Gips, Calciumphosphat machen ihn schmelzbar (Porzellanfabrikation). Der sekundäre Thon ist reiner als Kaolinthon. Je weniger feinen Sand er enthält, desto plastischer (fetter), je mehr, desto weniger plastisch (mager) ist er. Abwesenheit von $CaCO_3$, $MgCO_3$, Fe_2O_3 und Alkali bedingen die Feuerbeständigkeit. Die wenig färbende Oxyde enthaltenden Thone nennt man, je nach ihrer Anwendung, Fayencethon, Pfeifenthon, feuerfester Thon, die stark gefärbten Töpferthon, Ziegelthon. Lehm ist sandreicher (magerer), durch Eisenhydroxyd gelb gefärbter Thon. Gelberde und rother Bolus sind durch Eisenhydroxyd und Eisenoxyd gefärbte Thone. Weisser Bolus ist ungefärbter Thon. Genauere Analysen von Thonen haben Fresenius (J. pr. **57**. 65) und Bischoff (J. pr. **84**. 354; **91**. 19; D. **159**. 54; **161**. 208 und 291; **167**. 29) ausgeführt; letzterer und E. Richter (D. **191**. 59; Polyt. Centrbl. **1869**. 177 und 381) haben auch die Feuerbeständigkeit der Thone untersucht. Thone mit beträchtlichen Mengen von $CaCO_3$ nennt man Mergel.

Kieselfluoraluminium $Al_2Si_3Fl_{18}$ oder $Al_2Fl_6 . 3SiFl_4$ entsteht beim Lösen der Thonerde in verd. Kieselflusssäure (Deville).

Aluminate.

Kaliumaluminat $K_2Al_2O_4 + 3H_2O$ oder $Al_2(OH)_4(KO)_2 + H_2O$ entsteht durch Zusammenschmelzen von Al_2O_3 und KOH, Lösen der Schmelze in H_2O und Verdampfen im Vakuum (Frémy, A. ch. [3] **12**. 362). Durch Sättigen von kochender Kalilauge mit Thonerdehydrat, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist (Unverdorben, P. A. **7**. 323). Harte Krystalle, lösl. in H_2O.

Natriumaluminat $NaAlO_2$ entsteht durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 mit Thonerde (Mallard, A. ch. [4] **28**. 105; Schaffgotsch, P. A. **43**. 117). Weisse, leicht schmelzbare Masse, llösl. in H_2O. Beim Eindampfen scheidet sich Na_3AlO_3 körnig aus. Säuren, auch CO_2 scheiden aus der Lsg. Thonerdehydrat aus (Verarbeitung des Bauxit, Kryolith), dient als Beize zum Färben und zum Drucken von Krappfarben. $NaAlO_2$ entsteht nach A. Cavazzi (G. **15**. 202; Ch. N. **51**. 109) beim Auflösen von Al in Kali- oder Natronlauge.

Calciumaluminate. $\mathbf{CaAl_2O_4}$ oder $CaO . Al_2O_3$ erhielt Deville durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Thonerde und Kreide als kleister-

ähnliche Masse, in welcher sich Krystalle befanden. Unverdorben fällte diese Verbindung aus Kaliumaluminat durch Chlorcalcium als Gallerte. Pelouze (A. ch. [3] 33. 13) erhielt dieselbe durch Fällen einer Lsg. von Alaun (2 Thle.) und Kalihydrat (10 Thle.) mit Chlorcalcium. Sie ist dicht, nach dem Schmelzen auf dem Bruch wachsglänzend.

$Ca_3Al_2O_6$ beschreibt Sefström als glasige, vor dem Löthrohr unschmelzbare Masse. Tissier (C. r. 48. 627) erhielt dieselbe Verbindung durch Wechselzersetzung von Natriumaluminat und Calciumsalz. Bei heller Rothglut schmilzt sie zu einem matten Glase und lässt sich durch Borsäurelsg. die Hälfte des Kalks entziehen. G. und Fr. Löwig (Ch. C. 1878. 288) stellen $Ca_3Al_2O_6$ durch Kochen von Thonerdealkali mit Kalkbrei dar.

$Ca_3Al_4O_9$ ($3CaO.2Al_2O_3$) erhält man aus $Ca_3Al_2O_6$ durch Erhitzen zur Weissglut und späteres Behandeln mit heisser Borsäurelsg.; ziemlich leichtflüssig.

Calciumaluminate entstehen auch beim Glühen von Al_2O_3 mit $CaCl_2$, wobei in trockener Luft Cl, im H-Strom HCl frei wird (Solvay, B. 11. 262).

Die Calciumaluminate sind unlösl. in H_2O, manche erhärten mit und unter H_2O; einige sind schmelzbar. Sie sind in den hydraulischen Mörteln von Bedeutung, indem sie im Verein mit Calciumsilikat das Erhärten der Cemente bewirken sollen.

Baryumaluminate. $BaAl_2O_4 + 4H_2O$ erhielt Deville (J. pr. 87. 299) beim Glühen von Thonerde mit Baryumkarbonat oder -nitrat in lösl. Krystallen. Beckmann (J. pr. [2] 26. 385. 474; B. 1881. 2151) erhielt $Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ beim Lösen von frisch gefällter Thonerde in genügender Menge von Barytwasser und Eindampfen der Lsg. in durchsichtigen, allmählich trübe werdenden Krystallen. $BaAl_2O_4$ scheidet sich aus der Mutterlauge nach längerem Stehen aus und entsteht, wenn man eine Lsg. von $Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ in 15 Thln. H_2O bei gewöhnlicher T. verdunsten lässt. Die Kryst. enthalten $7H_2O$.

$Ba_3Al_2O_6 +$ 7 bis $11H_2O$ scheidet sich beim Verdampfen einer Lsg. von $Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ nach Zusatz von 10 Thln. Barythydrat in kleinen Krystallwärzchen aus. Aus der wässerigen Lsg. dieses Aluminats scheidet sich $Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ aus.

Das H_2O entweicht aus diesen Salzen auch bei stärkerem Erhitzen nur theilweise. Bis auf 250° erh. resultiren $BaAl_2O_4 + H_2O$; $Ba_2Al_2O_5 + H_2O$; $Ba_3Al_2O_6 + 2H_2O$. Der Rest des H_2O wird auch bei Rothglut nicht ganz abgegeben.

CO_2 zersetzt die Lsgn. der Baryumaluminate. Die kryst. Verbindungen werden von CO_2 bei gewöhnlicher T. nicht zersetzt, $BaAl_2O_4$ auch bei höherer T. nicht.

$Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ nimmt bei Glühhitze nicht ganz 1 Mol., $Ba_3Al_2O_6 +$ 7 bis $11H_2O$ nicht ganz 2 Mol. CO_2 auf. Alk. scheidet aus den Lsgn. aller Baryumaluminate $BaAl_2O_4$ aus.

$BaAl_2O_4.3BaCl_2 + 6H_2O$ kryst., wenn man eine Lsg. von Al_2Cl_6 mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, so dass sich die gefällte Thonerde wieder löst und verdampft; entsteht auch beim Sättigen einer kalten, konz. wässerigen Lsg. von $Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ mit $BaCl_2$. Aus verd. Lsgn. entsteht $BaAl_2O_4.BaCl_2 + 11H_2O$.

$BaAl_2O_4.BaBr_2 + 11H_2O$ und **$BaAl_2O_4.BaJ_2 + 11H_2O$** entstehen beim

Behandeln von $Ba_2Al_2O_5 + 5H_2O$ mit $BaBr_2$ oder BaJ_2. Sie verlieren ihr H_2O bei 250° bis auf 1 Mol., welches erst bei Rothglut ausgetrieben wird. Die wässerigen Lsgn. zersetzen sich beim Stehen in baryum- und halogenärmere Verbindungen, CO_2 scheidet sämmtliche Thonerde aus.

Berylliumaluminat $BeAl_2O_4$ findet sich als Chrysoberyll in rhombischen Kryst., SG. 3,5 bis 3,84.

Magnesiumaluminat $MgAl_2O_4$ findet sich als Spinell in tesseralen Octaëdern, SG. 3,523 bis 3,585, bisweilen durch Cr roth, durch Co blau gefärbt. Im Ceylanit ist MgO zum Theil durch FeO, in manchen Spezies auch Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt. Spinell kann nach Ebelmen (A. chim. [3] **22**. 213; **33**. 34) durch Schmelzen von $6Al_2O_3$ mit 2,5MgO, $6B_2O_3$, 1CaO bei Weissglut künstlich dargestellt werden.

Zinkaluminat $ZnAl_2O_4$ findet sich als Gahnit (Automolit) in regulären Kryst. SG. 4,33, enthält oft Magnesia, Eisenoxydul, Eisenoxyd, kann nach Ebelmen (l. c.) durch Schmelzen der Bestandtheile unter Zusatz von Borsäure künstlich dargestellt werden.

Aluminium und Bor.

Boraluminium Al_2B_4 entsteht nach Wöhler und Deville (C. r. **64**. 19; A. **141**. 268) bei der Darstellung des kryst. Bors aus amorphem mit Hülfe von Al, besonders bei nicht hoher T., auch beim Schmelzen von Borsäureanhydrid mit Al, aus Al und Chlorbor bei Rothglut, beim Erhitzen von 8 Thln. Borfluorkalium mit 9 Thln. KCl, 7 Thln. NaCl und 5 Thln. Al auf Silberschmelzhitze. Blass kupferrothe, metallglänzende, monokline Tafeln, undurchsichtig, läuft beim Erhitzen an der Luft dunkel an, verbrennt beim Glühen in Cl zu Al_2Cl_6 und Chlorbor, langsam lösl. in heisser konz. HCl und NaOH, lösl. in warmer HNO_3.

Al_2B_{24} entsteht neben vorigem aus B_2O_3 und Al, sie bildet schwarze, monokline Krystalle, in dünnen Blättchen dunkelroth durchscheinend, SG. 2,5345, härter als Korund, etwas weicher als Diamant, wird beim Glühen in O nicht angegriffen, widersteht konz. HCl und Kalilauge, fast auch kochender H_2SO_4, langsam lösl. in konz. heisser HNO_3, wird von schmelzendem KOH und Bleichromat unter Feuererscheinung oxydirt, von schmelzendem $HKSO_4$ langsam gelöst, gibt mit Pt eine leicht schmelzbare Verbindung.

Borkohlenstoffaluminium $Al_3C_2B_{48}$ entsteht wie das vorige bei Roheisenschmelzhitze (Hampe, A. **183**. 90); honiggelbe, diamantglänzende, quadratische Krystalle, durchscheinend (grössere Krystalle braun, kantendurchscheinend), SG. 2,615, Härte zwischen Korund und Diamant, wird beim Kochen mit HCl oder H_2SO_4 matt, langsam lösl. in heisser konz. HNO_3, nicht in Kalilauge, verhält sich gegen schmelzendes KOH, Bleichromat, $HKSO_4$, Pt wie das vorige.

Aluminiumborate. $2Al_2O_3.B_2O_3 + 5H_2O$ entsteht beim Fällen von Aluminiumsalz mit neutralem Alkaliborat und Auswaschen mit kaltem H_2O. Saures Alkaliborat fällt $3Al_2O_3.2B_2O_3 + 8H_2O$. Die Niederschläge enthalten borsaures Natron, werden aber durch H_2O zersetzt und natronfrei. $3Al_2O_3.B_2O_3$ erhielt Ebelmen (A. ch. [3] **16**. 129; **17**. 54) durch

längeres Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Borax im Porzellanofen in nadelförmigen Krystallen. SG. 2,96 bis 3,0. Entsteht auch beim Erhitzen von Al_2O_3 in Borchloriddampf (Troost und Hautefeuille, C. r. **75**. 1819) oder von B_2O_3 mit Al_2Fl_6 (Fremy und Feil, C. r. **85**. 1029).

Aluminiumborfluorid $Al_2(BFl_4)_6$, nur in angesäuertem H_2O lösl. Krystalle, die Lsg. mit Al_2Cl_6 versetzt, hinterlässt ein basisches Salz, welches beim Glühen in Fluorborsäure und Aluminiumborat zerfällt.

Aluminiumlegirungen.

Al verbindet sich mit vielen Metallen unter Licht- und Wärmeentwickelung zu Legirungen.

Aluminiumwismuth. Leicht schmelzbar, sehr spröde. Schon 0,001 Bi macht Al so spröde wie Glas (Tissier, A. **23**. 234).

Aluminiumzinn. Wenig Sn und viel Al enthaltende Legirungen sind spröde, die mit wenig Al geschmeidig, härter und elastischer als Sn. Eine Legirung aus 5 Thln. Al und 95 bis 100 Thln. Sn ist nach Schrötter (l. c.) sehr brauchbar. Hirzel (Z. **1858**. 2) empfiehlt Legirungen mit 19 und 7% Al.

Aluminiumnatrium. Die 2% Na enthaltende Legirung wird durch H_2O zersetzt (Debray, C. r. **44**. 925; W. J. **1857**. 3).

Aluminiumcalcium. Von Wöhler (A. **138**. 253; J. pr. [2] **26**. 385, 474) durch Zusammenschmelzen von Al und Na und einem grossen Ueberschuss von $CaCl_2$ erhalten, SG. 2,57, enthielt 88 Al, 8,6 Ca, 3,0 Fe. Grossblätterig, in Luft und H_2O unveränderlich.

Aluminiumbaryum von Becketoff (Bl. **1859**. 22) durch Zusammenschmelzen von Baryt und $BaCl_2$ mit Al im Kohletiegel erhalten (21 bis 33% Ba enthaltend); dunkler als Al, kryst., wird von H_2O zersetzt (Beckmann, J. pr. [2] **26**. 385. 474).

Aluminiummagnesium. Durch Zusammenschmelzen beider Metalle unter einer Decke von NaCl erhalten (Wöhler l. c.). Bei Anwendung gleicher Atomgewichte ist die Legirung zinnweiss, sehr spröde, entzündet sich in der Glühhitze wie Mg. Bei Anwendung von 1 At. Al und 4 At. Mg entsteht eine halbgeschmeidige Masse, welche in H_2O zu dünnen Metallblättern zerfällt. NH_4Cl scheidet aus beiden Legirungen unter lebhafter Entwickelung von H ein stark glänzendes Metallpulver ab.

Aluminiumzink. Gleiche Atome Zn und Al, unter einer Decke von KCl und NaCl zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter Feuererscheinung (Hirzel, J. **1858**. 138). Silberweiss, sehr spröde, kryst., SG. 4,532. Die Legirung von 97 Thln. Al und 3 Thln. Zn ist nach Debray (A. **103**. 92) noch dehnbar, dient zum Löthen des Al.

Aluminiumkupfer, Aluminiumbronze entsteht beim Eintragen von Al in geschmolzenes reines Cu. Die Masse erstarrt zuerst und kommt bei der Vereinigung beider Metalle wieder in heftiges Glühen. Cu_5Al entsteht nach Calvert und Johnson (A. ch. [3] **45**. 454) beim Zusammenschmelzen von 20 Thln. Cu, 8 Thln. Al_2Cl_6 und 10 Thln. CaO. J. Percy (W. J. **1863**. 17) stellte zuerst die eigentliche Bronze Cu_4Al, die etwa 10% Al enthält, dar (Deville, Bl. soc. d'encour **1864**. 213).

Diese Bronze ist anfangs sehr spröde und erhält erst durch öfteres Umschmelzen den richtigen Grad von Festigkeit. Eine durch Zusammenschmelzen von Cu mit gleichen Theilen der Legirungen aus 15 Al, 85 Sn und aus 17 Ni, 17 Cu, 66 Sn soll sich sehr gut giessen, hämmern und zu Draht ausziehen lassen (Webster, D.R.P. 2817). Baldwin (Engl. Pat. 1888/13476) übergiesst eine Mischung von thonerdehaltigen Stoffen, Salz und Kohle mit dem geschmolzenen Metall. Das frei gewordene Al legirt sich dann mit dem betreffenden Metall. Falk und Schaag (D.R.P. 48078) schlagen die Kupferlegirung elektrolytisch nieder und benutzen dazu eine konz. Aluminiumlsg., welche Citronen- oder Weinsäure enthält, und neutralisiren unter Zusatz von Alkaliphosphat mit einem Alkali. Dann stellen sie eine alkalische Lsg. einer Kupferverbindung in Cyankalium dar, welche mit der doppelten Menge der Aluminiumlsg. versetzt wird. Die Anode besteht aus Cu. Brin (Engl. Pat. 1888/3547) leitet die Dämpfe einer flüchtigen Aluminiumverbindung (Al_2Cl_6) in Retorten, welche Kupferabfälle und einen Brei von 2 Thln. Borax, 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Soda enthalten, und auf 800 bis 900° erh. werden. Man erhält so 1,5 bis 2% Al enthaltende Bronze, die durch Wiederholen der Operation reicher an Al wird.

Bei der Darstellung der Aluminiumbronzen aus den Metallen schmilzt man das Cu vollständig nieder, wirft Al in gut getrockneten Barren in das Cu und taucht es unter. Die Aufnahme des Al durch Cu ist mit einer grossen Wärmeentwickelung verbunden, besonders bei 10-, 7,5- und 5%igen Bronzen. Man nimmt daher vielfach die Bildung chemischer Verbindungen des Al mit Cu unter bestimmten Aequivalentverhältnissen an, jedoch findet bei einer 10%igen Bronze, wenn das Al allmählich zugesetzt wird, nach der Erhitzung wieder eine Abnahme der T. statt. Die letzten Stücke Al absorbiren eine ihrer latenten Schmelzwärme entsprechende Wärmemenge.

Eigenschaften. Schon 1% Al vermehrt bedeutend die Zähigkeit des Cu, erleichtert das Schmelzen und liefert dichten Guss. Christofle in Paris verarbeitet eine Legirung mit 2% Al zu Kunstgegenständen. Die Farbe der Bronzen mit über 20% Al ist bläulichweiss, zwischen 20 und 15% weiss, bei 15% findet der Uebergang zur gelben Farbe statt und bei 5% Al ist die Farbe dem Gold, bei 3% dem Rothgold ähnlich. Si beeinträchtigt die Goldfarbe, macht die Legirung mehr weissgelb, im Bruche sogar grau. Bei 140° nehmen die Bronzen eine prachtvolle, tiefgoldgelbe Anlauffarbe an. SG. der Bronzen:

% Al	3	4	5	10
SG.	8,691	8,621	8,369	7,689.

Bronzen mit mehr als 11% Al sind ungemein spröde und brüchig, von 11% abwärts nehmen sie an Zähigkeit zu und erreichen zwischen 8 und 5% einen Grad der Dehnung, wie er bei keinem anderen Metall erreicht wird (70% bei 47 kg Zugfestigkeit auf 1 qmm). Nach Strange (Ch. N. 1863. 220) beträgt der Widerstandsmodulus gegen das Zerreissen 5329 kg pro 1 qcm, während er bei Kanonenbronze 2552 kg beträgt. Steifigkeit oder Biegungsfestigkeit der Aluminiumbronze ist

dreimal so gross wie die der Kanonenbronze und 44mal so gross wie die des Messings. Das elektrische Leitungsvermögen der Bronzen ist schlecht. Die Bronzen sind sehr widerstandsfähig gegen Oxydation. Dieselbe ist im Allgemeinen dem Al-Gehalt direkt, dem Si-Gehalt umgekehrt proportional. Eine 3% Si enthaltende Bronze ist nach 24 Stunden auf frischem Bruche mit einer grünlichen Decke überzogen. Gegen Schweiss wenig beständig. Gegen Essig und andere organische Säuren sind die Bronzen nicht ganz beständig. Nach zweiwöchentlichem Stehen einer Bronze mit 7,4% Al, 1% Si in kalter 5%iger Essigsäure zeigte sich kein äusserlicher Angriff, nach dreiwöchentlichem Stehen schon deutliche Blaufärbung der Flüss. Die Bronze (mit einer Oberfläche von 2 × 25 qcm und einem Gewicht von 9,346 g) hatte an Gewicht 0,44% abgenommen. Die Lsg. enthielt Cu und Al (Regelsberger, Labor. Neuhausen). Bleche der verschiedenen Legirungen von gleicher Oberfläche wurden 14 Stunden lang in einer Lsg. von 3% NaCl und 4% Essigsäure auf dem Wasserbade bei 80° bis 90° digerirt, so dass dieselben nicht ganz eintauchten, das Resultat war folgendes:

Legirung	Abnützungsgrad
Aluminiumbronze 10%, siliciumfrei	1
„ 19%, mit 2,8% Si	2,1
Aluminiummessing 3,5%	4,4
Deltametall	6,3
Phosphorbronze	32

Bleche von Aluminiumlegirungen, 18 Stunden in künstlichem Meerwasser bei 80° bis 90° unter Luftzutritt erh., ergaben:

Legirung	Abnützungsgrad
Aluminiumbronze 10%, siliciumfrei	1
„ 10%, mit 2,8% Si	39
Aluminiummessing 3,5%	101
Phosphorbronze	116
Deltametall	450

Fe zeigte unter denselben Bedingungen aber in der Kälte nach 24 Tagen eine Abnützung von 172.

Gegen Sulfitlaugen von Cellulosefabriken ist Aluminiumbronze sehr beständig.

Der Verlust beim Umschmelzen von Aluminiumbronzen beträgt 2 bis 5%. Kleinere Mengen zeigen einen geringen Verlust, so verloren 10 kg nach neunmaligem Umschmelzen nur 0,5% an Gewicht. Aluminiumbronze liefert sehr gute Güsse.

Anwendung. Aluminiumbronze wird vielfach mit Vortheil als Ersatz von Rothguss, Bronze und anderen Legirungen benutzt; sie dient zu sehr vielen Maschinentheilen, zu Drahtseilen, Beschlägen, Schiffsschrauben, zu Gewehr- und Geschützläufen, zu zahlreichen Gebrauchs- und Luxusgegenständen etc. Cambrien empfiehlt Aluminiumbronze als Letternmetall, in Cellulose- und Papierfabriken dient sie als Ersatz von Phosphorbronze zu Sulfitkesseln, Schrauben, Ventilen, Armaturen,

Pumpenkörpern etc., zu Sieben bei der Verarbeitung von Thomasschlacke, Druckwalzen, Pulverwalzen (geben keine Funken wie Stahlwalzen) und Hohofendüsen.

Aluminiummessing. Messing wird durch einen Zusatz von Al fester, zäher, streckbarer, dünnflüssiger; je zinkreicher das Messing, um so weniger Al darf zugesetzt werden, soll die Legirung nicht zu hart und spröde werden. Für harte Legirungen nimmt man 2 bis 3,5, für weichere 0,25 bis 2% Al. Bei 40% Zinkgehalt soll der Zusatz von Al nicht über 2% steigen.

Aluminiumsilber. Durch Zusammenschmelzen von Al mit wenig Ag wird dasselbe glänzender und härter und bleibt hämmerbar. Eine Legirung von 5 Thln. Al und 100 Thln. Ag ist fast so hart wie gemünztes Ag. Legirungen von 100 Thln. Al mit 3 Thln. Ag werden nicht von H_2S geschwärzt (Debray l. c.). Eine Legirung von 95 Thln. Al mit 5 Thln. Ag ist weiss, elastisch und hart, man benutzt sie zur Herstellung von Klingen, Dessert- und Obstmessern (Schrötter, Ein Vortr. über d. Al, Wien 1858). Gleiche Mengen Ag und Al zusammengeschmolzen geben eine bronzeharte Legirung (Debray). Eine 4% Ag enthaltende Legirung wird zu Wagebalken, Spiegelsextanten verwandt. Hirzel (J. **1858**. 137) erhielt durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Ag und Al die Verbindungen: Ag_4Al, silberweiss, sehr hämmerbar, an der Luft sich verändernd, SG. 9,376. Ag_2Al, silberweiss, an der Luft anlaufend, SG. 8,744. AgAl, sehr porös, silberweiss, an der Luft grau werdend, SG. 6,733.

Aluminiumamalgam wurde zuerst von Cailletet (C. r. **44**. 1250; J. **1857**. 249) dargestellt, indem er Al als —Pol einer galvanischen Säule in Hg tauchte, welches mit einer Lsg. von Quecksilberoxydul befeuchtet war. Nach Tissier (C. r. **49**. 54; Z. **1859**. 4) verbindet sich mit ätzenden Alkalien befeuchtetes Al sehr leicht mit Hg. Man verreibt unter Zusatz von einigen Tropfen H_2O 1 Thl. Blattaluminium mit 3 Thln. $HgCl_2$ (Böttger). Das Amalgam ist sehr brüchig, das darin enthaltene Al oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt H_2O.

Gadebusch.

Glas.

Geschichtliches. Die Erfindung des Glases wird nach Plinius den Phöniziern zugeschrieben, es wurde jedoch zuerst in Aegypten dargestellt (Wilkinson, The Manners and Customs of the Ancient Egyptians. London 1878). Bei den Griechen erwähnt Aristophanes (5. Jahrh. v. Chr.) des Glases. Plinius berichtet über Glashütten in Sidon und Alexandrien und nennt als Bestandtheile des Glases Sand und Soda; Formen durch Blasen und das Färben war ebenfalls bekannt. Fensterglas erwähnt zuerst Lactantius (3. Jahrh.), und Paulus Silentiarius (4. Jahrh.) beschreibt die mit Glasscheiben versehenen Fenster der Sophienkirche in Byzanz. Nach Becle sind Glasfenster zuerst 674 eingeführt worden. Die Kunst der Glasbereitung wurde von Byzanz nach Venedig (16. u. 17. Jahrh.) und Frankreich verbreitet, wo gegossene Fensterscheiben hergestellt wurden (220 cm Länge, 130 cm Breite). In England entstand 1773 die erste Glasgiesserei zu Ravenhead in Lancashire. In den baltischen Ländern Russlands wurde nach Russwurm (Z. **1882**. 583) 1624 zuerst Glas fabrizirt, in Nordamerika 1790. In Deutschland erwähnt man im 10. Jahrh. die Glasfenster des baierischen Klosters Tegernsee. Das deutsche Glas konkurrirte schon damals mit dem venetianischen, welches es, wenn auch nicht an Farbe, so doch an Widerstandsfähigkeit übertraf. Im 12. u. 13. Jahrh. wurden in Deutschland kleine Glasspiegel gefertigt, welche anfangs mit Pb-, später mit Sn-Amalgam belegt wurden. Im 17. Jahrh. erfand Kunckel auf der Pfaueninsel bei Potsdam das Goldrubinglas. In Böhmen entstand nach Benrath im 15. Jahrh. die Glasindustrie, welcher nach Venedig der Weltmarkt zufiel.

Zusammensetzung. Glas ist eine amorphe Verbindung oder ein Gemenge eines Alkalisilikats mit Calcium- oder Bleisilikat, oder beiden zugleich. Ca kann durch Ba, Sr, Mg, Zn, auch durch Al ersetzt werden. Ausserdem können Oxyde der Schwermetalle, Salze, Schwefelmetalle, Fluorverbindungen, Borsäure als Bestandtheile des Glases fungiren. Die einzelnen Bestandtheile werden in bestimmten Verhältnissen, welche sich jedoch zwischen gewissen Grenzen bewegen können, zusammengeschmolzen.

Nach Dumas (A. ch. **44**. 144; C. r. **40**. 1328) entsprechen die Gläser der allgemeinen Formel $Na_2O.CaO.4SiO_2$, d. h. 67% SiO_2, 17,3% Na_2O, 15,7% CaO für Natrongläser; 61,6% SiO_2, 24,1% K_2O, 14,3% CaO für Kaligläser. In Wahrheit enthalten jedoch die Gläser bedeutend

mehr SiO_2. Benrath (Glasfabrikation, Braunschweig **1875**. 31) bezeichnet als Glas auch Silikate, die der Formel $RO.3SiO_2$ entsprechen, und hat für die günstigste Zusammensetzung die Grenze zwischen $1\overset{I}{R}.1\overset{II}{R}.6SiO_2$ und $5R.7\overset{II}{R}.36SiO_2$ oder $5R.6\overset{II}{R}.33SiO_2$ festgesetzt, z. B. für Natronglas:

	Na_2O	CaO	SiO_2
$Na_2O.CaO.6SiO_2$	13,0	11,7	75,3
$5Na_2O.7CaO.36SiO_2$ . .	10,8	13,7	75,5
$5Na_2O.6CaO.33SiO_2$ . .	11,8	12,8	75,4

Na kann wieder durch K, Ca oder Pb ersetzt werden. Die einfachen Silikate, $K_2O.3SiO_2$, würden hiernach neutrale Verbindungen einer zweibasischen Trimetakieselsäure $Si_3O_5(OH)_2$ sein, während das Glas ein neutrales Salz der vierbasischen Hexaorthokieselsäure $Si_6O_{10}(OH)_4$ sein würde:

O<SiO—OK
 SiO
O<SiO—OK

KO OK
\ /
O<Si>O
O<Si>O
O<Si>O
O<Si>O
O<Si>O
/ \
O—Ca—O

Die abweichende Zusammensetzung vieler Glassorten erklärt sich dann aus der Annahme des Vorhandenseins einer gemeinsamen Grundmasse, welche aus dem K-Ca-Salz der vierbasischen Hexaorthokieselsäure besteht und welche im geschmolzenen Zustande, im feurigen Flusse, als Lösungsmittel für andere Silikate, Aluminate, Fluoride, Phosphate, für gewisse Metalle, sowie für SiO_2 dient. Ein Glas, welches einen Ueberschuss der einen oder anderen Base enthält, kann ein Gemenge von meta-, tri- und orthohexakieselsauren Salzen sein. Wird nun angenommen, dass die Hexaorthokieselsäure eine stärkere Säure sei, als die Trimetakieselsäure, so wird sich beim Einschmelzen zuerst das Salz dieser Säure bilden und es werden Salze der Metakieselsäure erst dann entstehen, wenn das Verhältniss von $K_2:Ca:Si$ ein anderes wird, als den Zahlen 1:1:6 entspricht. Man könnte das Glas auch als ein aus zwei Mol. der Trimetakieselsäure gebildetes Kalium-Calciumsalz:

O<SiO—OK
 SiO
O<SiO—O
      >Ca
O<SiO—O
 SiO
O<SiO—OK

auffassen (Muspratt, Braunschweig 1891).

Ausser diesen wesentlichen Bestandtheilen des Glases treten noch meist Thonerde und Eisenoxyd auf, welche theilweise als Verunreini-

gung des Rohmaterials, theilweise durch Einwirken der schmelzenden Masse auf die Thongefässe in das Glas gelangen. Pelouze (D. **184**. 315) stellte ein durchsichtiges Thonerdenatronsilikat $(Na_2O.3SiO_2)_4.(Al_2O_3.6SiO_2)$ dar. Benrath (l. c.) nimmt an, dass die Thonerde mit SiO_2 verbunden, als Thon im schmelzenden Glase gelöst und in derselben Form nach dem Erstarren dem Glase beigemengt bleibe. Nach zahlreichen Analysen von ordinären Hohlgläsern jedoch kann die Thonerde eher als Säure denn als Base wirken und z. B. Calciumaluminate $Al_2Ca_3O_6$ oder $Al_2O_3.3CaO$ bilden.

Im anderen Falle würde nicht genügend SiO_2 vorhanden sein, um den vorhandenen CaO zu binden, es enthielten dann alle diese Hohlgläser überschüssigen CaO. Nach A. Frank (Verh. d. Vereins f. Gewerbfl. **1888**. 406; W. J. **1888**. 780) enthalten einige Hohlgläser:

	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
Champagnerflasche . .	60,40	5,70	23,48	1,10	Sp.	1,20	8,12	13,37
Rothweinflasche . . .	56,71	7,32	24,32	0,54	„	1,38	9,73	16,03
Mineralwasserflasche . .	57,37	5,43	23,87	0,43	„	2,25	10,60	17,46
Rheinweinfl. von braunem Siemens'schem Glase .	56,66	10,35	13,94	Sp.	7,55	1,25	10,25	16,88

Es ergibt sich hieraus für MgO, MnO die äquivalente Menge CaO gesetzt:

Champagnerflasche:

		Molekular-verhältniss
Grundmasse	78,75	—
Calciumaluminat	21,49	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
SiO_2	76,70	6
Na_2O	7,24	0,6
CaO	16,06	1,4

Rothweinflasche:

		Molekular-verhältniss
Grundmasse	73,08	—
Calciumaluminat	25,76	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
SiO_2	77,60	6
Na_2O	10,02	0,75
CaO	12,38	1,0

Mineralwasserflasche:

		Molekular-verhältniss
Grundmasse	69,81	—
Calciumaluminat	28,06	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
Si_2O_3	82,18	6
Na_2O	7,78	0,5
CaO	10,04	0,8

Rheinweinflasche:

		Molekular-verhältniss
Grundmasse	70,02	—
Calciumaluminat	27,13	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
SiO_2	80,92	6
Na_2O	14,78	1,1
CaO	4,30	0,3

Das sogen. Beinglas enthält als Beimengung phosphorsauren Kalk (als Knochenasche beigemischt), der es undurchsichtig macht. Für optische Zwecke setzt man Borsäure zu (Faraday's Flintglas). Enthält der Glassatz Flussspath oder Kryolith, so kann das Glas auch Fluor enthalten. Pelouze (D. **178**. 138) hat in allen Gläsern schwefelsaure Salze, von den Rohmaterialien herrührend, nachgewiesen (Œbell, D. **225**. 168).

Rohmaterialien zur Fabrikation des Glases. SiO_2 als gemahlener Quarz (Dillinger, D. **224**. 520) oder Feuerstein, auch als geschlemmter Quarzsand (Martinsroda in Thüringen, Lippe Detmold, Nivelstein bei Aachen, im Walde von Fontainebleau in Frankreich, in England bei der Alum-Bay auf der Isle of Wight, Australien). Natron als Soda, auch als Sulfat für sich oder mit Kohle. (Benrath, W. J. **1872**. 394), seltener als Pfannenstein, als Kochsalz (Legnay, Descript. brev. d'inv. Bd. **8**; D. **18**. 335; Baudremont und Pelouze, Journ. f. techn. und ökon. Chem. **17**. 267; Frémy, B. **9**. 66; Schott, D. **215**. 532); M. Müller, W. J. **1881**. 466; Wagner, W. J. **1857**. 175; **1860**. 292). Kali als Pottasche, Sulfat, auch kalihaltige Thonerdesilikate (Feldspäthe, Granite etc.). Kalk als Kalkstein oder Kreide, Kalkäscher (Abfall bei der Seifenfabrikation, Gemenge von Kalkhydrat und $CaCO_3$) (Lunge, D. **216**. 375), Baryt und Strontian (Döberreiner, A. ch. **15**. 242) als Schwerspath, (Pelouze, Journ. f. techn. und ökon. Chem. **17**. 262; Benrath, W. J. **1871**. 413; D. **202**. 422; W. J. **1872**. 395). Bleioxyd als Mennige (Flint, Krystall, Strass, Email), seltener als Glätte, als Sulfat (Krafft, Repert. Polyt. Chim. appl. **1**. 390). Zinkoxyd als Zinkweiss (D. **131**. 235; **160**. 397; **163**. 465; **148**. 447) oder nach Wagner (W. J. **1857**. 193; D. **148**. 447) als ein Gemenge von Zinkblende, Schwefelzink und Glaubersalz. Mangan als Braunstein (Liebig, A. **90**. 112; Kohn, W. J. **1856**. 163; D. **144**. 288; Flagey, W. J. **1870**. 273; M. Müller, D. **238**. 65). Arsen als arsenige Säure. Braunstein und Arsenik bilden die sogen. Glasmacherseifen, welche als Entfärbungsmittel dienen und theils chemisch, oxydirend, theils physikalisch, durch Ergänzung verschiedener Farbentöne zu Weiss (Komplementärfarben) wirken. Aehnliche Anwendung finden Salpeter, meist als Natriumnitrat, Antimon als Schwefelantimon oder Antimonoxyd. Kohn (l. c.) empfiehlt ein Gemenge von Nickeloxydul und Antimonoxyd.

Glasbrocken als Bruchglas, zerbrochene Glasgefässe, Glasscherben, zur Erleichterung des Schmelzprozesses.

Natürlich vorkommende Silikate wie Feldspäthe (Tscheuschner, D. **256**. 83); Trachyte (Bleibtreu, B. **15**. 562); Basalt, Laven,

Porphyre (A. Frank, W. J. **1888**. 781), Hohofenschlacken (Bl. [2] **24**. 325; W. J. **1875**. 656; D. **206**. 459; W. J. **1878**. 574). Thone und Mergel (Lunge, W. J. **1884**. 616), Porzellanerde (Korschelt, W. J. **1883**. 592).

Fluorverbindungen als Kryolith (Ellis, D. **188**. 340; Benrath l. c. **192**. 239; Williams l. c. **192**. 412; Hagemann und Jörgensen l. c. **213**. 221; **189**. 180; W. J. **1870**. 231), Flussspath (Cheyney, D. **192**. 416; Richter l. c. **191**. 301).

Diese Materialien gepulvert und gesiebt und in dem richtigen Verhältnisse gemischt bilden den Glassatz.

Darstellung des Glases. Das Schmelzen des Glases geschieht in feuerfesten Thongefässen, sogen. Hafen, im Schmelzofen. Die Hafen werden nach vollständigem Schmelzen der ersten Füllung noch mehrere Male beschickt. Im anderen Falle wird das Glas steinig und enthält dann gesinterte Gemenge von Sulfat und Sand (Muspratt, Braunschweig 1891; Stein, Glasfabrikation, das. 1862; Tscheuschner, Handbuch der Glasfabrikation, Weimar 1885). Man unterscheidet das Gemengschmelzen und das Läuterschmelzen bei höherer T. bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Zu Ende des Prozesses lässt man die T. wieder sinken, um dem Glase die zum Verarbeiten nöthige Zähflüssigkeit zu ertheilen.

Chemische Vorgänge beim Schmelzprozess. Beim Erhitzen der Glasmasse bilden sich aus SiO_2 und den Basen Silikate, die vorhandenen Säuren werden in Freiheit gesetzt. Es entsteht aus H_2SO_4 durch die Einwirkung der Kohle SO_2, aus der Kohle CO_2, die CO_2 der Karbonate entweicht und veranlasst ein Aufschäumen der Masse. Die Silikate verbinden sich mit eventuell vorhandenem Eisenoxyd und Thonerde. Das zu Anfang gebildete Schwefelnatrium zersetzt sich mit noch vorhandenem Sulfat unter Entwickelung von SO_2 (D. **215**. 529; Frémy, C. r. **81**. 1154; W. J. **1876**. 629). Die Glasgalle (Schlacke) entsteht durch überschüssiges Glaubersalz, welches durch Mangel an Kohle nicht zersetzt worden ist, oder durch unzersetztes NaCl und schwimmt als dünne Schicht auf dem geschmolzenen Glase. Die Sulfat enthaltende Galle lässt sich durch Aufstreuen von Kohlenpulver entfernen, die NaCl-haltige muss abgeschöpft werden. Girardin (J. pr. **38**. 442) gibt für die Zusammensetzung der Gallen an:

	Fensterglas	weisses Hohlglas	Flaschenglas
H_2O	1,65	0,10	1,00
Na_2SO_4	83,32	90,51	55,92
$CaSO_4$	10,35	6,00	25,11
NaCl	1,43	0,04	0,20
CaO, Al_2O_3 Eisenoxydsilikate . .	3,25	3,35	17,77

Die erste Galle bestand aus schmutzigweissen dichten Massen, von dichtem Bruch und grosser Härte, die zweite war von gelblichweisser Farbe und auch sehr hart. Die Bildung grösserer Menge von Galle ist immer die Folge einer fehlerhaften Zusammensetzung des Glassatzes.

Beim Schmelzen treten noch verschiedene sekundäre Erscheinungen auf. In der Glühhitze schmelzen die Alkalien zuerst und nehmen dann SiO_2 und Al_2O_3 aus den Schmelzgefässen auf. Kleine Mengen von Alkalien verflüchtigen sich bei hoher T., greifen ebenfalls die Wandungen der Gefässe an und bilden Silikate, welche schmelzen und durch Hineintropfen in die Glasmasse dieselbe verunreinigen. Nach Splittgerber (P. **76**. 566; J. **1849**. 650) verflüchtigen sich 24%, nach Stein 16%, nach Dumas (A. ch. **44**. 162) kaum nennenswerthe Mengen. Ebenso ist nach Untersuchungen von Jäckel (D. **161**. 113; Pelouze, D. **184**. 311) und Benrath (Glasfabrikation 67) die Verflüchtigung gering.

Physikalische Eigenschaften. SG. des Glases variirt nach seiner Zusammensetzung. Nach Dumas hat:

Böhmisches Glas	2,396
Kronglas	2,487
Spiegelglas von St. Gobain	2,488
Fensterglas	2,642
Flaschenglas	2,732
Krystallglas	2,900—3,255
Flintglas	3,300—3,600

nach Muspratt:

Spiegelglas von Ravenhead	2,439
Kronglas	2,520
Grünes Hohlglas von St. Hellens. . .	2,654
Gewöhnliches grünes Flaschenglas . .	2,715
Weisses Flintglas	3,000
Krystallglas von Leith	3,1800

Fraunhofer's Flintglas zu optischen Zwecken hat SG. 3,77 und Faraday's mit B_2O_3 dargestelltes Flintglas 5,44; Benrath's Barytglas (l. c.) 3,016; Lamy's (D. **181**. 76; **186**. 228) Thalliumbleigläser 4,235 bis 5,625. Nach Benrath (Muspratt **1891**. 1409) ist SG. von einigen kalihaltigen Gläsern:

Weisshohlglas von Rüting, Petersburg	2,488
Medizinglas von Fennern bei Pernau	2,511
Grünglas von Theresienhütte bei Riga	2,506
Grünglas, russisches	2,583
„ finnisches	2,529

Die Art der Abkühlung des Glases hat Einfluss auf das SG. Es ist um so höher, je langsamer das Glas erkaltet. Nach Riche (D. **214**. 308):

Krystallglas:

Nach dem Abkühlen	3,110	3,111	3,110
Dieselben Proben nicht gekühlt . .	3,104	3,103	3,104
„ „ abgeschreckt . . .	3,102	3,103	3,101
Letztere nach dem Kühlen	3,103	3,109	3,107

Flintglas:

Nach dem Kühlen	3,610	3,610	3,605
Nach dem Abschrecken	3,598	3,605	3,598

Kronglas:

Nach dem Abkühlen	2,551	2,551
Nach dem Abschrecken	2,544	2,543

Bei der Entglasung ändert sich das SG. ebenfalls. So sank SG. von Benrath's Barytglas von 3,016 auf 2,889.

Härte und Festigkeit. Am weichsten sind Bleigläser, bedeutend härter Natrongläser, noch härter Kaligläser. Kieselsäurereichere Gläser haben grössere Härte als kieselsäureärmere. Die Härte ist beim Glase an der Oberfläche grösser als im Inneren. Daher wird durch Schleifen und Poliren die Widerstandsfähigkeit verringert.

Zerreissungsfestigkeit für:

Flintglas	161	kg pro qcm
Kronglas	179,5	„ „ „
Grünes Glas	203,2	„ „ „

Die Zerdrückungsfestigkeit ist etwa 10mal grösser als die Zerreissungsfestigkeit, sie beträgt für Flintglas 1646 kg pro qcm (D. **184**. 165). Die Widerstände gläserner Kugeln und Röhren gegen Zerdrücken hat Fairbairn (D. **151**. 236) untersucht. Der Widerstand von Hohlglas gegen Druck ist nach Cailletet (D. **212**. 255) bedeutend grösser bei Einwirkung des Druckes auf die äussere, als bei Einwirkung auf die innere Oberfläche. Ein dünnwandiges Glasgefäss zerbrach bei äusserem Drucke von 77 Atm., dagegen bei innerem Drucke von 38 Atm. Ein anderes Gefäss hielt einen äusseren Druck von 460 Atm. aus und zersprang schon bei einem inneren Drucke von 104 Atm. Nach Mendelejew (B. **7**. 126) ist die Widerstandsfähigkeit von Glasröhren gegen inneren Druck von der Wandstärke abhängig. Röhren mit einer Wandstärke von 3 bis 4 mm platzten bei einem inneren Drucke von 100 bis 140 Atm., während solche von 1,3 bis 1,9 mm Wandstärke einen Druck von 140 bis 200 Atm. aushielten. Nach Buchanan (Proc. Soc. Edinb. **1880**. 697; W. J. **1881**. 476) ergibt sich für einen Glasstab von bleihaltigem Glase zwischen 1 bis 240 Atm. Druck eine lineare Zusammendrückbarkeit von 0,92 und eine kubische von 2,92 Millionstel für jede Atmosphäre.

Elasticität des gehärteten Glases ist nach de la Bastie (l. c.) mehr als doppelt so gross wie die des gewöhnlichen, seine Festigkeit beträgt das 3,7 bis 5,3fache des gewöhnlichen.

Die Biegungsfestigkeit ist von Schwering (Zeitschr. d. Architektenvereins zu Hannover **1880**. 69; D. **236**. 210) untersucht worden.

Glas ist ein schlechter Wärmeleiter, auch die elektrische Leitungsfähigkeit des Glases ist im Allgemeinen sehr gering, bei Kaliglas geringer als bei Natronglas. Nach Buff (A. **90**. 257) war ein von beiden Seiten mit Stanniol belegtes Natronglas unfähig, eine Ladung

anzunehmen, selbst bei sehr geringer Spannung traten die beiden Elektricitäten durch die Glasmasse zu einander über. Beim Erwärmen verliert ein gut isolirendes Glas diese Eigenschaften; nach Buff geht schon bei 40 bis 50° Elektricität durch das Glas. Nach Warburg (P. A. [2] **21**. 622) scheidet sich bei der Elektrolyse des auf etwa 300° erh. Kali-Natronglases zwischen Hg-Elektroden auf der Anodenseite des Glases eine schlecht leitende SiO_2-Schicht ab, welche die Intensität des Stromes rasch auf einen kleinen Theil ihres ursprünglichen Werthes reduzirt. Die Bildung dieser Schicht und die Stromschwächung wird bei Anwendung von Natriumamalgam als Anode vermieden. Das Glas bleibt dann bei der Elektrolyse klar. Nach Warburg und Ihmori (A. ch. [2] **27**. 506) erweist sich jedes Glas, welches keinen Wasserbeschlag besitzt, als guter Isolator. Nach Foussereau (C. r. **95**. 216) verändert sich das Leitungsvermögen mit der T. Bei gewöhnlichem Natronkalkglas, bei böhmischem Glas und Krystallglas lässt sich der Widerstand ausdrücken durch: $\log x = a - bt + ct^2$. Bei gewöhnlichem Glase vom SG. 2,539 ergab sich der Widerstand für 1 ccm:

bei	+61,2°	zu	0,705	Millionen Megohm
„	+20°	„	91,0	„ „
„	—17°	„	7970,0	„ „

Es resultirt daher die Gleichung: $\log x = 3,00507 - 0,052664t + 0,00000373t^2$. Hartes böhmisches Glas SG. 2,431 leitet 10 bis 15mal besser als Natronkalkglas ($\log x = 1,78300 - 0,049530t + 0,0000711t^2$); beim Krystallglas wird das Leitungsvermögen erst über 40° wahrnehmbar ($\log x = 7,22378 - 0,088014t + 0,00028072t^2$). Ein zwischen zwei Spiegelglasplatten eingeschmolzener Platindraht konnte mittelst des galvanischen Stromes nicht zum Glühen gebracht werden (Schwarz, D. **238**. 309).

Optische Eigenschaften. Brechung, Zerstreuung, Refraktion und Dispersion der Lichtstrahlen sind bei den einzelnen Glassorten sehr verschieden, wie folgende Bestimmungen der Refraktionskoeffizienten der einzelnen Fraunhofer'schen Linien nachweisen:

Glasarten	Refraktionskoeffizienten							Dispersion	Beobachter
	B	C	D	E	F	G	H		
Flintglas Nr. 13	1,6277	1,6297	1,6350	1,6420	1,6483	1,6603	1,6711	0,0433	Fraunhofer
„ Nr. 3	1,6020	1,6038	1,6085	1,6145	1,6200	1,6308	1,6404	0,0383	„
„ Nr. 30	1,6236	1,6255	1,6306	1,6374	1,6435	1,6554	1,6661	0,0425	„
„ Nr. 23	1,6266	1,6285	1,6337	1,6409	1,6468	1,6588	1,6697	0,0431	„
Faraday's Flintglas	1,7050	1,7077	1,7148	1,7242	1,7325	1,7498	1,7651	0,0601	Pückler
Faraday's Flintglas	1,7049	1,7070	1,7144	1,7234	1,7320	1,7486	1,7637	0,0588	Dutirou
Kronglas Nr. 9	1,5258	1,5268	1,5296	1,5330	1,5361	1,5417	1,5466	0,0207	Fraunhofer
„ Nr. 13	1,5243	1,5253	1,5280	1,5314	1,5343	1,5399	1,5447	0,0204	„
Spiegelglas von St. Gobain .	—	1,5248	1,5274	—	1,5337	—	—	0,00169	Baille (D. **184**. 311)
Pelouze's kieselsäurereiches Glas . . .	—	1,5150	1,5175	—	1,5236	—	—	0,00166	„
Pelouze's Thonerdeglas Nr. 2	—	1,5115	1,5133	—	1,5210	—	—	0,00185	„
Pelouze's Thonerdeglas Nr. 3	—	1,5130	1,5137	—	1,5211	—	—	0,00177	„
Pelouze's Thonerdeglas Nr. 4	—	1,5143	1,5159	—	1,5224	—	—	0,00154	„
Pelouze's Thonerdeglas Nr. 5	—	1,5153	1,5767	—	1,5232	—	—	0,00153	„
Lamy's Thalliumglas	1,71 bis 1,965							—	„

Nach Merz (D. **188**. 483) ist die Refraktion wie die Dispersion bei Flintgläsern dem Bleigehalt proportional.

	Glasart			Refraktionskoeffizient n	Dispersionskoeffizient En — Cn
	Kieselsäure	Bleioxyd	Kali		
1	63,5	16,0	20,5	1,529	676
2	55,2	29,7	15,1	1,566	871
3	48,2	40,7	11,1	1,601	1024
4	41,7	49,5	8,8	1,636	1195
5	39,7	53,7	6,6	1,650	1298
6	37,0	57,0	6,0	1,664	1350
7	34,3	60,1	5,6	1,676	1411
8	26,02	68,21	5,76	1,750	1903

Durchschnittlich wird durch Zuwachs von 1% PbO eine Zunahme der Refraktion um 0,0045, der Dispersion um 26 bedingt.

Grunmach fand:

	SG. bei 0°	Brechungsexponent für D.
Spiegelglas	2,7250	1,538
Leichtes Flintglas . . .	3,2004	1,573
Schweres Flintglas . .	3,8781—3,8796	1,650

Borsäurehaltiges Flintglas von Guinand (Feil) hatte SG. 3,417 bei 10° und Brechungsexponenten für:

B	1,7049	D	1,7144	F	1,7319	H	1,7637
C	1,7070	E	1,7234	G	1,7486		

Von Hopkinson (Beibl. A. ch. **1**. 680) sind die Brechungsexponenten μ verschiedener Gläser für die Linien A, B, C, D, E', b, F(G), G, h, H (wobei D die brechbarere der beiden Na-Linien, C die brechbarste der Mg-Linien und (G) die Wasserstofflinie bei G bedeutet) bestimmt worden. Er gibt die Formel: $\mu - 1 = a[1 + bx(1 + cx)]$, worin $x = \frac{1}{\lambda^2}$ ist. Die Werthe der Konstanten a, b, c sind in folgender Tabelle enthalten:

	Dichte	a	b	c
Hartes Crownglas	2,48575	0,523145	1,3077	—2,33
Weiches „	2,55035	0,5209904	1,4034	—1,58
Titan, Kiesel-Crownglas . . .	2,55255	0,550466	1,5044	—0,93
Extra leichtes Flintglas . . .	2,86636	0,549123	1,7064	—0,198
Leichtes Flintglas	3,20609	0,583887	1,9605	+0,53
Dichtes „	3,65865	0,634744	2,2694	+1,48
Extra dichtes Flintglas . . .	3,88947	0,664226	2,4446	+1,87
Doppelt extra dichtes Flintglas	4,42162	0,727237	2,7690	+2,70

Sehr starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt Thalliumglas.

Verhalten des Glases bei hohen Tn. Weit über den S. erh. bildet das Glas eine dünnflüssige Masse, beim Sinken der T. wird es zähflüssig, zum Verarbeiten geeignet und lässt sich zu den feinsten, seidenweichen Fäden ausziehen. Wird geschmolzenes Glas plötzlich abgekühlt, z. B. durch Eintropfen in kaltes H_2O, so entstehen im Inneren eines solchen Glastropfens bedeutende Spannungen, da die Oberfläche viel schneller erkaltet als das Innere. Die dickeren Theile dieses Glastropfens, sogen. Glasthräne, vertragen einen ziemlich starken Schlag, ohne zu zerbrechen, während das Abbrechen der dünnen Spitze schon eine völlige Zertrümmerung des ganzen Tropfens hervorruft. Schott (D. **216**. 75), Vogel (D. **153**. 463) und de Luynes (D. **209**. 397) nahmen die Spitze der Glasthräne durch Eintauchen in HFl fort, ohne dass die Glasthräne zerfiel. Sie schliessen daraus, dass die Ursache der Stabilität der Glasthränen an der Stelle zu suchen ist, wo der dicke Theil in den Schweif ausläuft; bleibt dieser Theil unverletzt, so bewahrt auch die Glasthräne ihren Zusammenhang. Nach Borus und Stronhalt (l. c. **273**, 91) verschwindet die Neigung zum Explodiren, wenn die Oberfläche bis zur Tiefe von 0,55 mm durch HFl fortgeätzt ist. Die sogen. Bologneser Flaschen, kleine, zu einem Kölbchen aufgeblasene Glasmassen, welche durch Hin- und Herschwenken rasch abgekühlt sind, zeigen dieselben Eigenschaften. Ein kleines Steinchen in die dickwandige Flasche hineingeworfen, zertrümmert das Glas.

Um die Sprödigkeit von fertigen Gegenständen abzuschwächen,

werden diese in einem besonderen Ofen langsam abgekühlt. Die Sprödigkeit wird nach Bontemps (Monit. industr. **1847**. Nr. 1174; D. **106**. 358) gänzlich aufgehoben, wenn das Glas ohne Zusatz von schon einmal verarbeitetem Glase hergestellt ist. Sprödes Glas kann wieder geschmeidig gemacht werden, wenn man es in einem Kessel mit kaltem H_2O oder Chlorcalciumlsg. oder Oel allmählich zum Sieden erh. und in demselben bis zum Erkalten der Flüss. verweilen lässt. Nach Penot (Monit. industr. **1847**. Nr. 1176; D. **107**. 285) muss das Glas bis zur völligen Schmelzung erh. werden, um die Spannung seiner Mol. zu verlieren. Hagenbach (P. A. **155**. 479; D. **218**. 181) und Bontemps empfahlen die Prüfung des Glases auf sein Verhalten zum polarisirten Licht. Zur Erkennung der Homogenität des Glases benutzt Töpler den Schlierenapparat.

Depression der Thermometer. Alte Thermometer machen oft andere Angaben als neue. Sie zeigen einen höheren Eispunkt und kehren oft nach dem Erwärmen auf hohe T. ganz allmählich in ihre frühere Lage zurück (thermische Nachwirkung). Diese sogen. Depression beruht auf Spannungserscheinungen im Glase, welche durch die Zusammensetzung bedingt werden. Nach R. Weber (A. B. 1883. 2. 1233) haben reine Bleikaligläser, reine Kalikalk- und reine Natronkalkgläser die geringste Depression, dieselbe wird grösser, sobald das Glas beide Alkalien (K und Na) nebeneinander enthält. R. Weber gibt folgende Tabelle:

	Depression Grad	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	PbO	K_2O	Na_2O
1	0	59,83	1,04	0,52	—	27,98	11,08	—
2	0,08	72,04	2,42	8,20	—	—	1,63	15,32
3	0,09	65,42	0,93	13,67	—	—	19,46	—
4	0,09	69,04	0,89	12,21	—	—	18,52	—
5	0,10	56,74	0,66	0,18	—	29,86	12,48	—
6	0,11	65,00	2,04	13,58	—	—	19,51	0,07
7	0,12	72,09	1,45	11,20	0,12	—	1,88	13,41
8	0,15	69,52	3,86	9,13	0,71	—	3,07	13,77
9	0,20	64,48	1,48	5,68	—	12,71	3,55	12,81
10	0,24	70,29	2,29	9,55	—	—	14,51	2,48
11	0,31	75,65	1,34	6,11	—	—	5,68	11,50
12	0,35	74,72	1,35	9,10	—	—	5,86	9,03
13	0,36	66,42	3,35	10,70	0,30	—	14,55	4,57
14	0,37	66,55	1,31	13,37	—	—	15,50	3,07
15	0,40	63,47	1,77	10,10	—	—	12,24	11,95
16	0,40	60,56	1,14	10,21	—	—	3,52	24,45
17	0,48	68,30	1,28	10,41	—	—	8,27	12,08
18	0,61	70,29	2,49	8,68	—	—	12,06	5,38
19	0,66	72,44	1,60	9,23	—	—	11,29	6,00

Wiebe (A. B. 1884. 2. 843; 1885. 2. 1021) bestätigt die Angaben Webers. Das glastechnische Laboratorium von Schott fabrizirt ein Normalthermometerglas von folgender Zusammensetzung:

SiO_2	67 %	CaO	7 %
B_2O_3	2 „	ZnO	7 „
Al_2O_3	2,5 „	Na_2O	14,5 „

Die thermische Nachwirkung der aus diesem Glase gefertigten Thermometer beträgt nur 0,05 bis 0,06°, während sie bei englischem Krystallglase 0,18 bis 0,24° und bei gewöhnlichem Thüringer Glase 0,30 bis 0,40° ausmacht.

O. Schott (Zeitschr. f. Instrumentenk. **1891.** 330) bestimmte die niedrigste T., bei welcher noch eine Verschiebung der kleinsten Theilchen möglich, d. h. der erste Beginn des Erweichens zu konstatiren ist. Als Massstab dienten ihm stark gespannte, durch Abkühlung ausgezogene Stäbe, welche zwischen zwei Nicols, je nach der Grösse der Spannung eine Anzahl ähnlicher farbiger Ringe wie die optisch einachsigen Krystalle gaben. Versuche wurden an Gläsern folgender Zusammensetzung gemacht:

Gew. Kronglas 682.		Gew. Flintglas 672.		Borosilikat Kron 792.	
K_2O	16,00	PbO	47,30	K_2O	10,50
Na_2O	6,00	K_2O	8,00	Na_2O	9,00
CaO	5,10	Na_2O	0,50	ZnO	2,30
PbO	3,00	As_2O_5	0,30	B_2O_3	8,50
B_2O_3	2,50	MnO	0,07	As_2O_5	0,30
As_2O_5	0,40	SiO_2	43,83	Braunstein	0,06
MnO	0,10			SiO_2	69,34
SiO_2	66,90				

Jenaer Norm.-Therm.-Glas		Borosilikat-Therm.-Glas 59^{III}	
Na_2O	14,00	Na_2O	11,00
ZnO	7,00	Al_2O_3	5,00
CaO	7,00	B_2O_3	12,00
B_2O_3	2,00	MnO	0,05
Al_2O_3	2,50	SiO_2	71,95
MnO	0,20		
SiO_2	67,30		

Die Tn., bei welchen eine Abnahme der Ringe konstatirt wurde, waren

für Kronglas 682	400 bis 410°
„ Flintglas 672	450 „ 360°
„ Borosilikat Kron 792	400 „ 410°
„ Jenaer Norm.-Therm.-Glas	400 „ 410°
„ Borosilikat-Therm.-Glas 59^{III}	430 „ 440°

Ein ungespanntes Thermometer erscheint bei der Parallel- und Kreuzstellung des Nicols nur hell oder dunkel.

Winkelmann bestimmte die kubischen Ausdehnungskoefficienten einiger Glassorten an Gefässdilatometern für die Tn. 0 bis 100° wie folgt:

		ungekühlt	gekühlt
Jenaer Normal-Therm.-Glas		0,0000244	
Glas 63^{III} von der Zusammensetzung Na_2O 18,5%, CaO 8,5%, As_2O_5 0,3%, Mn_2O_3 0,1%, SiO_2 73,1%	a)	0,0000289	
	b)	0,0000290	
Glas 59^{III}	a)	0,0000177	a) 0,0000170
			b) 0,0000170

Entglasung. Glas, welches zu langsam erkaltet ist, wird matt, undurchsichtig, sehr hart und leitet die Elektricität weit besser als gewöhnliches. Réaumur (1727) erh. Glasgegenstände, die mit einem Gemenge von Gips und feinem Sande gefüllt waren, in einer Kapsel im Fayenceofen. Das Glas wurde ganz verändert, undurchsichtig und porzellanartig (Réaumur'sches Porzellan).

Die Trübung beruht auf einer Ausscheidung und Kryst. von Silikaten bei dem langsamen Uebergange aus dem geschmolzenen in den festen Zustand. Früher nahm man als Ursache der Entglasung einen Verlust an Alkali an (Kersten, J. pr. **29**. 145 und Dumas, Dumas' Handb. der angew. Chem. **2**. 598). Nach Pelouze (C. r. Juni **1855**. Nr. 26; D. **137**. 182), Otto (Graham Otto II. **2**. 533) und Splittgerber (P. A. **76**. 566; D. **113**. 28) findet nur eine sehr geringe Gewichtsveränderung beim Entglasen statt. Terreil (Z. **1857**. 191; C. r. **45**. 693; W. J. **1871**. 318; D. **148**. 58), Wiese (D. **204**. 390; Ch. C. **1872**. 118) und Gröger (D. **242**. 297) weisen nach, dass entglastes und unverändertes Glas dieselbe Zusammensetzung haben. Pelouze und Siegwart (D. **205**. 55) bestätigen dies und halten die Entglasung für eine physikalische Veränderung.

Entglastes Glas ist etwas dichter als durchsichtiges und ist ein schlechter Wärmeleiter. Nach Dumas ist entglastes Glas unschmelzbar, nach Pelouze schmilzt es fast ebenso leicht wie das amorphe. Die Entglasung tritt um so leichter ein, je komplizirter die Zusammensetzung des Glases ist; rohes, grünes Fensterglas, welches ausser Kali, Natron, Kalk auch bedeutende Mengen Thonerde und Eisenoxyd enthält, wird leicht in Réaumur'sches Porzellan verwandelt. Schwerer entglast weisses und noch schwerer bleihaltiges Flintglas. Pelouze (D. **184**. 310) hält einen hohen Gehalt an SiO_2 und MgO, Bontemps (D. **184**. 324) einen hohen Gehalt an CaO für der Entglasung günstig; Leydolt (C. r. **34**. 565; P. A. **21**. 494) hat im gewöhnlichen, amorphen Glase auch Krystalle aufgefunden. Peligot (D. **213**. 329) nimmt beim Entglasen die Ausscheidung bestimmter Silikate von der Zusammensetzung des Pyroxens, Benrath von der des Oligoklas neben freier SiO_2, Gröger (D. **218**. 151) die von Calciumsilikat ($CaO.SiO_2$) an. Nach Hock entglasen meist kalireiche Gläser.

Chemische Eigenschaften. Normales Glas soll den Einflüssen der Luft und Feuchtigkeit widerstehen, was jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze stattfindet. Die Feuchtigkeit wirkt allmählich zersetzend auf Glas ein, es wird demselben Alkali entzogen und Kieselsäurehydrat abgeschieden, welches ein Mattwerden des Glases verursacht. Das Glas überzieht sich allmählich mit einer ziemlich dichten Haut, die häufig abblättert, was bei guten Gläsern allerdings erst nach Jahrhunderten stattfindet. Wärme befördert diese Zersetzung sehr, die abgelagerte Schicht von Kieselsäurehydrat bewirkt durch Lichtbrechung ein Irisiren. Nach Geuther (W. J. **1856**. 166) war die Zusammensetzung eines antiken Gefässes von grünlichweissem Glase (1819 in Rom aufgefunden):

	Rinde	Glasmasse
SiO_2	48,8	59,2
Al_2O_3	3,4	5,6
CaO	11,3	7,0
MgO	6,8	1,0
FeO	11,3	3,5
MnO	Spur	Spur
Na_2O	—	21,7
K_2O	—	3,0
H_2O	19,3	—

Nach Bunsen (P. A. [2] **20**. 545; **24**. 321; B. **18**c. 249) wird diese Zersetzung dadurch bewirkt, dass Glas an seiner Oberfläche H_2O kondensirt, welches erst bei einer T. von 500° entweicht. Unter dem Einflusse der Kapillarkraft nimmt das kondensirte H_2O bis zu seinem 2155fachen Vol. CO_2 auf, welche mit dem H_2O in Gemeinschaft zersetzend einwirkt. Nach Pfaundler (A. ch. [2] **493**; B. **18**c. 233) wirkt CO_2 unter einem Drucke von 50 Atm. und im Lichte stark zersetzend auf Glas ein. Eine 109tägige Einwirkung hatte 5,83% der gesammten Glasmasse zersetzt (A. ch. [2] **161**; B. **19**c. 279). Nach E. Warburg und Ihmori (l. c. [2] **27**. 481) ist die Kondensation des H_2O an der Oberfläche des Glases auf hier vorhandenes freies Alkali zurückzuführen, und soll diese Kondensation nach dem Auskochen des Glases mit H_2O nicht mehr stattfinden. Vogel und Reischauer (D. **152**. 181) beobachteten, dass gute Gläser, die zu Linsen geschliffen waren, beim geringsten Erwärmen ein Erblinden der Oberfläche und Abblättern kleiner Lamellen zeigten. Es hatte sich ein wasserhaltiges Silikat gebildet, welches beim Erwärmen die Ausscheidung bewirkte. Reine Kaligläser sollen vorzugsweise diese Eigenschaft zeigen.

Weber (D. **171**. 129; P. A. [2] **6**. 435) führt das rasche Erblinden des Glases auf einen zu starken Alkaligehalt zurück, und setzt das Glas zur Prüfung seiner Dauerhaftigkeit Dämpfen von HCl aus. Ein nach dem Trocknen auftretender Beschlag, der sich leicht abwischen lässt, deutet auf fehlerhaftes Glas. Mylius (W. J. **1889**. 791; B. **22**. 310) prüft die Angreifbarkeit durch eine Lsg. von 0,1 g Eosin in 100 ccm mit H_2O gesättigtem Aether. Je nach der Angreifbarkeit bedeckt sich die Oberfläche mit einer mehr oder weniger stark gefärbten Schicht, die bei sehr schlechten Gläsern matt und undurchsichtig ist.

Manche Gläser sind schon beim Verlassen des Kühlofens trübe, was auf eine Verdichtung der verdampften Alkalisalze zurückzuführen ist. Siegwart (D. **205**. 51) wies in dem Waschwasser solcher Gläser eine bedeutende Menge Natriumsulfat nach. Heisses H_2O wirkt stärker auf Glas ein als kaltes. Bei hoher T. und Druck zersetzt H_2O das Glas vollständig. Es resultirt nach wochenlanger Einwirkung eine kaolinartige Masse, welche viele kryst. Theilchen enthält (Daubrée, Ann. min. [5] **12**. 297 [1857]; C. r. **45**. 129; W. J. **1858**. 244). Lenssen (J. pr. **85**. 95; W. J. **1862**. 351) beobachtete eine vollständige Entglasung in dem Manometerrohr eines Dampfkessels. Nach Pelouze (C. r. **43**. 117) werden 10 bis 33% eines feinen Glaspulvers beim Kochen mit H_2O zersetzt, beim längeren Liegen an der Luft braust das Pulver mit Säuren wie

kohlensaure Salze auf. Eine wässerige Lsg. von Phenolphtalein färbt sich beim Schütteln mit Glaspulver sofort roth (alkal. Reaktion), Libellenröhren, die mit wasserhaltigem Aether gefüllt sind, werden bald im Innern rauh, wodurch die Beweglichkeit der eingeschlossenen Luftblase verringert wird; oft werden sie ganz undurchsichtig. Nach R. Weber (B. 21. 3448) zeigte sich die Einwirkung bei einigen Gläsern von der Zusammensetzung:

	1	2	3
SiO_2	69,00	65,42	69,93
Al_2O_3	0,89	0,93	0,94
CaO	12,21	13,67	4,56
K_2O	18,52	19,76	7,27
Na_2O	—	—	17,30

folgendermassen. Das kalkarme, sehr weiche Glas Nr. 3 zeigte schon nach einem Monat sowohl bei einer Füllung mit wässerigem, wie auch mit über Chlorcalcium und Aetzkalk rektifizirtem Aether die obigen Ausscheidungen. Nr. 2 verhielt sich gegen wässerigen Aether ebenso, während der rektifizirte Aether das Rohr mehr als sechs Monate unverändert und erst nach Jahresfrist wenig angegriffene Stellen hervortreten liess. Nr. 1 wurde von wasserhaltigem Aether auch angegriffen, widerstand aber dem rektifizirten dauernd. F. Mylius (W. J. 1888. 779) kochte grobes Glaspulver fünf Stunden lang mit H_2O und stellte nach der Zahl der gelösten Alkaliäquivalente folgende Löslichkeitsskala auf. Das Thermometerglas 16 aus Jena ist als Einheit angenommen:

	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3 und Fe_2O_3	MnO	MgO	PbO	ZnO	B_2O_3	SiO_2	As_2O_3	Löslichkeitsskala
Kaliwasserglas . . .	3,4	27,1	—	0,2	—	—	—	—	—	69,3	—	291
Natronwasserglas . .	24,3	—	—	2,3	—	—	—	—	—	73,4	—	196
Gelbes, alkalireiches Glas	15,4	13,2	5,4	1,8	3,9	0,05	—	—	—	60,5	—	34
Thüringer Glas . . .	16,5	6,6	3,5	3,0	0,3	—	—	—	—	70,4	—	19
Desgl. von Tittel & Co.	14,3	7,1	6,2	0,4	0,2	0,2	—	—	—	71,5	—	8
Fensterglas	16,7	—	7,5	0,8	—	—	—	—	—	74,9	—	8
Bleiglas Nr. 249 aus Jena	6,0	12	—	—	0,08	1,0	19,7	—	—	61,12	0,1	6
Böhmisches Glas von Kavalier	1,4	13,3	6,8	0,5	—	—	—	—	—	78,3	—	2,4
Bleikrystallglas aus Ehrenfeld	0,6	12,1	—	—	—	0,06	31,2	—	—	56,0	—	1,4
ThermometerglasNr.16 aus Jena	14,0	—	7,0	2,5	—	—	—	7,0	2,0	67,5	—	1,0
Zinkglas Nr. 362 aus Jena	7,0	13,0	—	—	0,02	—	—	10,0	4,0	65,58	0,4	0,8
Bleiglas Nr. 434 aus Jena	1,0	8,3	—	—	0,04	—	36,8	—	—	53,66	0,2	0,6
Desgl. Nr. 484 aus Jena	0,2	7,3	—	0,5	0,05	—	47,0	—	—	44,75	0,2	0,2
Bleisilikat aus Jena .	Spur	Spur	—	—	—	—	78,3	—	—	21,7	—	—

Nach Mylius und Förster (B. 22. 1092) sind die Wirkungen des H_2O auf Glas verschiedener Zusammensetzung folgende: Wasser-

glas zersetzt sich mit H_2O in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil hydratisirt und dadurch gelöst wird; Kaligläser sind löslicher als Natrongläser, die Unterschiede schwinden in dem Masse, als die Gläser reicher an Kalk werden; die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen H_2O wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von CaO und Na_2O oder K_2O bedingt, in heissem H_2O sind die bleihaltigen Flintgläser am wenigsten lösl.; die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses H_2O ist von derjenigen durch kaltes H_2O verschieden. Dieselben (Zeitschr. f. Instrumentenk. **1891**. 311 und 375) untersuchten das Verhalten von Flaschen und Kolben (zum chemischen Gebrauche) gegen H_2O und fanden bei öfterem Behandeln derselben Gefässe mit H_2O eine Abnahme an gelöstem Alkali, z. B.:

	1 Tag	2 Tage	4 Tage
Flasche 3	3,1	0,7	0,4
„ 8	34,0	10,1	1,6
„ 9	49,9	11,1	5,3

H_2O von 80° löste von denselben Flaschen:

	1 Std.	3 Std.	6 Std.	10 Std.
Flasche 3	8,7	2,5	1,7	1,7
„ 8	62,6	15,0	10,5	9,6
„ 9	87,6	18,5	14,8	12,5

Die Analyse der besten Glaskolben ergab:

	1	2	3	4
CaO	9,9	7,2	7,6	8,2
K_2O	4,4	3,6	6,7	5,5
Na_2O	9,3	10,1	6,4	9,2
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$.	1,0	0,3	0,2	0,6
SO_3	75,4	78,8	79,1	76,5

An feuchter Luft bedeckt sich die Glasoberfläche mit einer alkalischen Lsg., welche beim Trocknen Kryst. von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 absetzt, durch Abspülen mit H_2O lassen sich diese Beschläge entfernen. Den Angriff des Glases durch H_2O kann man nach E. Pfeiffer (A. **44**. 239) durch die Zunahme der elektrischen Leitungsfähigkeit des H_2O in Berührung mit Glas feststellen. Kohlrausch (B. **1891**. 3561; Zeitschr. f. angew. Chem. **1892**. 86) benutzt das Leitungsvermögen, welches das H_2O annimmt, als Hülfsmittel zur Verfolgung des Lösungsvorganges; er fand für einige Lsgn. von Gläsern mittelst Eindampfens der Lsg. den Faktor:

	mg-l		mg-l
Schlechtes Flaschenglas . .	0,48	Gehlberger Glas . . .	0,9
Mittleres „ . .	0,63	Jenaer Normalglas . .	0,73
Bestes „ . .	1,8	Böhmisches Kaliglas . .	2,2
Schlechtes Thüringer Glas .	0,4	Sehr lösl. Kali-Kronglas .	0,41
Mittleres „ „ .	0,7	Sehr lösl. Bor-Flintglas .	5,2
Gutes „ „ .	0,8		

Demnach würden schlechtere Gläser theilweise freies Alkali in Lsg. geben, bessere einen Ueberschuss von SiO_2, Borflintglas einen grossen

Ueberschuss von Borsäure. Der Gehalt des Glases an Alkali bedingt die Löslichkeit, doch scheint diese auch bei zu grossem Gehalt an SiO_2 zu wachsen.

Nach Emmerling (A. **150**. 257; D. **194**. 251) ist die Einwirkung von kochendem H_2O oder kochenden Lsgn. bei neuen Gefässen in den ersten Stunden etwas grösser und nimmt bei längerem Gebrauch ab. Sie ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit, proportional der Oberfläche, auf welche die Flüss. wirkt, und unabhängig von der Menge der innerhalb einer bestimmten Zeit verdampfenden Flüss. Sie nimmt rasch ab mit der T. der Lsg.

Alkalien, besonders konz. Lsgn. derselben, greifen Glas sehr stark an. Säuren mit Ausnahme von H_2SO_4 wirken weniger auf Glas als H_2O. Salze, deren Säuren unlösl. Kalksalze bilden, wie Natriumsulfat, -phosphat, -karbonat, Ammoniumoxalat, wirken stark ein. Salze, deren Säuren lösl. Kalksalze bilden, greifen Glas weniger an als H_2O; mit wachsender Konzentration nimmt die Wirkung ab. Kaliglas ist gegen Säuren widerstandsfähiger als Natronglas. Kolben von 600 bis 700 ccm Kapazität, deren Glas enthielt: 73,79 SiO_2, 0,58 Al_2O_3, 0,68 Fe_2O_3, 0,32 MnO, 8,61 CaO, 0,12 MgO, 13,94 Na_2O, 0,60 K_2O, gaben, wenn darin 400 ccm folgender Flüss. 1 Stunde gekocht wurden, ab:

H_2O	0,0021	bis	0,0022	g
HCl (11%)	0,00044	„	0,00029	„
NH_3 (9%)	0,0029	„	0,0033	„
H_2SO_4 (2,5%) . . .	0,0038			„
H_2SO_4 (5%)	0,0044			„
H_2SO_4 (25%) . . .	0,0036			„
Na_2CO_3 (1%) . . .	0,0329	„	0,0355	„
Na_2CO_3 (0,25%) . .	0,0171	„	0,0189	„
KOH (0,25%) . . .	0,0115			„
KCl (10%)	0,0014	„	0,0017	„
Na_2SO_4 (2%) . . .	0,0060			„

Die Angreifbarkeit des Glases durch H_2O ist ferner von Tollens (B. **9**. 1540), R. Weber (l. c.), Cowper (B. **15**. 2224), Bohlig (Zeitschr. f. anal. Chemie **23**. 518), Kreuster und Henzold (B. **17**. 34), Eggers (W. J. **1884**. 627), Wartha (Zeitschr. f. anal. Chemie **24**. 220), Schott (D. **273**. 42) untersucht worden.

HFl löst Glas sehr leicht auf. Trockene Ammoniaksalze wirken beim Erhitzen ein (Marchand, P. A. **42**. 556), Kalkwasser greift Glas bei 45° an (Lamy, P. A. [2] **14**. 155). Eine Brechweinsteinlsg. schied Antimonoxyd aus, braunes Glas gab an eine Lsg. von salzsaurem Morphin soviel Alkali ab, dass Morphin auskryst. (E. Mylius, A. P. [3] **23**. 141). Vergl. auch Cowper (Fr. **23**. 50), Bohlig (Fr. **23**. 518), Kreusler und Henzold (B. **17**. 34).

Unter dem Einfluss des Lichtes färben sich gewisse farblose Gläser allmählich gelblich, zwiebelroth, violett bis purpurfarben; im Dunkeln bleibt Glas farblos. Verschiedene Glasarten zeigen verschiedenes Verhalten gegen Licht, weisses Bleikrystallglas, Flintglas und solches Glas, welches einen bläulichen Farbenton besitzt, ist unempfindlich (Faraday, Pelouze, D. **184**. 319, Gaffield, D. **191**. 81; **242**. 447), Bontemps, l. c. **184**. 325; **195**. 64). Nach Pelouze beruht die Gelb-

färbung auf einer Umwandlung des vorhandenen Natriumsulfats durch FeO in Natriumsulfid, welches schon in geringen Mengen gelb färbt. Beim Erhitzen findet die umgekehrte Reaktion statt. Die Violett- bis Purpurfärbung entsteht nach ihm durch Fe_2O_3, welches O an MnO abgibt und dieses zu MnO_2 und Mn_2O_3 oxydirt, in der Glühhitze soll Mn_2O_3 durch FeO zu MnO reduzirt werden. Bontemps erklärt die Gelbfärbung durch die Oxydation des FeO zu Fe_2O_3, die Violettfärbung durch Bildung von Mn_2O_3. Nach Gaffield ist die Färbung durch gleichzeitiges Vorhandensein von Eisen- und Manganoxyden bedingt, nach Knapp (Lehrb. d. chem. Techn. **2**. 12) finden hier ähnliche Vorgänge statt, wie beim Anlaufen des Gold- und Kupferglases.

Zusammensetzung fehlerhafter Gläser nach Muspratt (1891) (s. Tabelle S. 136 und 137).

Die einzelnen Glassorten.

Grünes Hohlglas, Flaschenglas. Bei diesem Glase müssen Sand, Kalk und Na_2O resp. K_2O in einigermassen richtigem Verhältnisse stehen, Ueberschuss von Alkalien, Thonerdesilikat oder SiO_2 verursachen eine leichte Zersetzbarkeit, schon durch die Säuren des Weines, oder ein leichtes Entglasen. Die angewandten Rohmaterialien können von geringer Qualität sein, als Entfärbungs- oder Färbungsmittel dienen Fe_2O_3, MnO und Nickeloxyd.

Glassatz zu grünem Glase:

Sand	100	100	100	100
Ausgelaugte Holzasche	165	250	50	—
Frische Holzasche	35	—	300	—
Vareksoda	35	—	—	—
Kochsalz	—	—	—	15
Kalk	—	—	—	20
Kalkäscher	—	72	—	—
Lehm	80	—	—	—
Feldspath	—	—	—	200
Eisenschlacken	—	—	—	125
Glasscherben	100	—	—	—

Die Glassätze sind sehr verschieden; Benrath (D. **202**. 425) stellte ein Barytglas nach folgendem Satze dar: Sand 1000, Schwerspath 785, Glaubersalz 435, Kohle 80. Statt des Kalkes wird auch Fluorcalcium verwendet (Richters, D. **191**. 301).

Analysen von grünem Hohlglas s. Tabelle S. 138.

Halbweisses und weisses Hohlglas. Nicht so stark gefärbt wie das obige Glas, vielfach farblos, ist entweder ein Na-Ca-Silikat, ein Ka-Ca-Silikat oder ein Gemenge von beiden. Na verleiht dem Glase einen schwach bläulichen Schimmer, daher werden bei den

		SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	
Spiegelglas bläulich		65,16	2,47	22,31	4,69	Spur	Spur	—	3,39		—	Vogel u. Reischauer (D. **152**. 181)
Fensterglas fleckig		66,47	5,61	18,79	5,60	—	—	—	3,10		—	„
Flaschenglas		49,00	2,00	7,25	24,75	2,00	—	—	10,10	4,10	—	Warrington
Flintglas		75,24	—	12,51	1,48	—	—	10,48	Spur	Spur	—	Waldstein
Wasserstandsglas durch Dampf zerstört		72,63	14,86	—	9,92	—	—	—	2,07		Spur	Siegwart (D. **205**. 48)
Alte blinde Scheibe		69,37	21,11	—	7,54	—	—	—	1,55		0,40	„
Opalisirendes Spiegelglas		73,70	17,18	—	6,53	—	—	—	1,89		0,70	Benrath (D. **203**. 20)
Undurchsichtiges Glas		73,64	16,54	—	7,85	—	—	—	1,59		0,38	„
											Verhältniss von $SiO_2 : \frac{CaO.K_2O}{MgO.Na_2O}$	
Nr. 1. Fensterglas	Beschlägt an der Luft mit Feuchtigkeit; mit feinen Haarrissen bedeckt. Durch HCl weisse Beschläge. Beim Erhitzen schuppenartige Blättchen abscheidend.	70,74	3,21	20,01	4,50	0,09	—	—	—	1,50	14,6 : 1 : 3,2	R. Weber (D. **232**. 348; A. ch. [2] 6; Z. **1879**. 530)
Nr. 2. „		70,15	—	22,68	5,22	0,13	—	—	—	1,74	12,5 : 1 : 2,5	
Nr. 3. „		66,44	—	25,16	7,24	0,23	—	—	—	0,84	8,2 : 1 : 2	„
Nr. 4. Erblindete Scheiben	Mit HCl starke Beschläge.	64,36	—	23,75	8,27	0,22	—	—	—	2,85	7 : 1 : 1,6	„
Nr. 5. „ „		64,55	—	23,56	8,74	0,32	—	—	—	2,73	6,6 : 1 : 1,5	„
Nr. 6. Fensterscheiben	An der Luft noch nicht erblindet, aber stark feucht werdend. Mit HCl starke Beschläge, beim Erhitzen rauh.	63,62	1,96	24,58	7,88	0,09	—	—	—	1,48	7,5 : 1 : 2	„
Nr. 7. „		64,64	1,75	22,92	8,14	0,14	—	—	—	1,68	7,4 : 1 : 1,8	„
Nr. 8. „		62,06	—	26,86	8,40	0,12	—	—	—	2,10	6,9 : 1 : 2	„
Nr. 9. „		63,95	—	25,77	7,91	0,10	—	—	—	2,01	7,5 : 1 : 2	„

Nr. 10. Fensterscheibe (an der Luft feucht werdend, beschlägt mit HCl) . .	63,90	—	23,16	9,11	0,37	—	—	—	3,30	6,2 : 1 : 1,4	Weber
Nr. 11. Glasröhre (durch Kochen mit H_2O stark angegriffen)	63,40	—	19,86	13,75	—	—	—	—	2,67	4,3 : 1 : 0,85	„
Nr. 12. Spiegelglas (feucht beschlagend, vollständig zerklüftet)	62,78	12,46	16,44	5,51	0,23	—	—	—	2,57	10 : 1 : 3,6	„
Nr. 13. Glasscheibe (mit Krystallanflügen bedeckt, mit HCl starker Beschlag)	66,64	22,45	1,05	7,38	0,11	—	—	—	2,67	8,4 : 1 : 2,8	„
Nr. 14. Glasscheiben (Nr. 14–18: Mit Krystallanflügen bedeckt; mit HCl starker Beschlag, rauh beim Erhitzen.)	70,42	20,74	1,12	5,71	0,42	—	—	—	2,14	10,4 : 1 : 3	„
Nr. 15. „	70,00	18,71	0,55	7,47	0,22	—	—	—	3,45	8,4 : 1 : 2,2	„
Nr. 16. „	74,21	16,45	4,20	3,95	0,65	—	—	—	0,88	14,3 : 1 : 3,5	„
Nr. 17. „	72,66	16,57	4,36	4,26	—	—	—	—	1,44	16 : 1 : 4	„
Nr. 18. „	74,29	13,74	7,10	3,49	—	—	—	—	1,23	19,8 : 1 : 4,7	„
Nr. 19. Bruchstücke eines venetianischen Bechers; zerfliesslicher Krystallanflug	71,33	19,27	2,75	3,21	1,16	—	—	—	2,14	13,7 : 1 : 4	„
Nr. 20. Glocke (rauher Ueberzug beim Erhitzen)	75,80	18,25	1,75	1,76	—	—	—	—	1,36	40 : 1 : 9,9	„
Nr. 21. Hofthürscheibe (reifartiger Beschlag)	69,38	19,70	0,83	7,23	0,25	—	—	—	2,14	8,5 : 1 : 2,4	„
Nr. 22. Glasglocke (beschlägt nach sechs Monaten)	74,88	17,70	—	5,81	0,40	—	—	—	1,36	12 : 1 : 2,7	„
Schlechte Weinflasche	53,15	14,83	3,21	14,69	0,84	Spur	—	13,14		—	Eggers (Z. **1884**. 627)
Mittelmässig gute Flasche	55,02	12,11	3,59	16,21	1,04	„	—	12,11		—	„
Ziemlich gute Flasche	56,34	11,44	3,46	16,05	1,15	„	—	11,34		—	„

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	
Glas von Sauvigny	60,00	3,10		22,30	—	1,20	—	4,00	8,00	—	Berthier
Champagnerflasche von Böhmen . .	58,40	9,90	1,80	18,60	—	—	—	8,90	2,10	—	Maumené
Feldspath-, Flussspath- und Flaschenglas	55,20	6,99	2,85	15,40	1,08	2,79	—	3,60	11,00	—	Hagemann und Jörgensen (D. **213**. 223)
Grünglas, Theresienhütte bei Riga . .	69,82	18,28	1,50	7,82	—	—	—	258		—	Benrath (W. J. **1868**. 376)
Flaschenglas aus Hochofenschlacken .	58,4	11,7		18,6	—	—	—	11,0		—	Britten (W. J. **1878**. 574)
Grünes Flaschenglas, Frankreich . .	65,92	3,75		16,06	—	—	—	14,27		2,55	Macagno (l. c., D. **231**. 146)
„ „ Italien	58,52	4,48		28,15	—	—	—	7,21		—	„
Dunkelgrünes Flaschenglas, Frankreich	58,86	2,86		23,36	—	—	—	14,92		1,27	„
Französisches Flaschenglas neuester Fabrikation	62,54	4,73	0,94	20,47	5,41	4,73	—	1,34	4,42	0,10	Henrivaux (W. J. **1885**. 566)
Champagnerflasche	60,40	5,70	—	23,48	1,10	Spur	—	1,20	8,12	13,37	A. Frank (W. J. **1888**. 780)
Rothweinflasche	56,71	7,32	—	24,32	0,54	„	—	1,38	9,73	16,03	„
Mineralwasserflasche	57,37	5,43	—	23,87	0,43	„	—	2,25	10,60	17,46	„
Rheinweinflasche von braunem Siemensschem Glase	56,66	10,35	—	13,94	Spur	7,55	—	10,25	16,88	—	„

feinsten Sorten, wie Kronglas, nur Ka-Salze angewendet. Die Rohmaterialien müssen ziemlich frei von Fe_2O_3 sein, der Sand wird zur Entfernung von Thontheilchen geschlemmt, glimmerreiche Sande sind für bessere Glassorten untauglich. Das Na für weisses Glas liefert Na_2CO_3, für halbweisses Na_2SO_4 (Guhrauer, D. **215**. 358) oder NaCl. Die Grünfärbung durch Fe verdeckt man durch Braunstein und Nickeloxyd oder Smalte, letztere ertheilt dem Glase eine bläuliche Färbung. Bei Verwendung von Na_2SO_4 schmilzt man zunächst, um Reduktion des Braunsteins zu MnO vorzubeugen, den Satz aus Sand, CaO, Na_2SO_4 und Kohle besonders, giesst die Schmelze in H_2O und lässt die Glasmasse trocknen. Dieses sogen. Calcinglas wird dann mit Braunstein und Glasbrocken zum zweiten Male geschmolzen.

Glassatz für Natrongläser aus Glaubersalz:

	Solintafeln		Weisses Hohlglas		
Sand	100	60,3	100	100	100
Glaubersalz . . .	50	26,8	24	44	50
Kalk	20	10,8	20	16	12—20
Kohle	2,65	2,1	—	3	4 1/4
Glasbrocken . .	—	—	12	20—100	—

Glassatz für halbweisses Glas:

Sand	100	100	100
Pottasche	30—35	—	50—60
Rohe kalkhaltige Soda . .	—	100	—
Kalk	17	—	10—12
Asche	110—120	—	—
Braunstein	1/4—1/2	1/2—1	1/2
Glasbrocken	—	100	60—66

Kirn (Journ. techn. u. ökon. Chemie **17**. 149 und Prechtl's Encyklopädie **6**. 584) ersetzt ein Theil der Pottasche durch NaCl und wendet dann Kalkhydrat als besseres Zersetzungsmittel des NaCl an.

Glassatz für weisses Hohlglas:

Sand	100	100	100
Pottasche	54	65	41,4
Kreide	15	—	—
Kalk	—	6	17,5
Glasbrocken . . .	100	100	—
Braunstein	1	1/2	—

Jäckel (Jahrb. d. polyt. Inst. Wien **9**. 424) ersetzt die Pottasche durch Feldspath.

Glas für chemische Laboratorien. Die Natriumcalciumsilikate übertreffen die Kaliumcalciumsilikate bei Weitem an Widerstandsfähigkeit gegen H_2O, Säuren und Alkalien, ferner zeigen die aus ersteren gefertigten Thermometer geringe Depressionserscheinungen. Es ist daher bei der Fabrikation solcher Gläser stets nur Na_2CO_3 in den Satz zu nehmen

und hat man auch einen Ueberschuss an Alkali zu vermeiden. Glasapparate, welche zum Erhitzen von Flüssigkeiten dienen sollen, müssen eine gleichmässige Wandstärke haben. Ueber die Zusammensetzung von Gläsern für chemische Geräthe siehe R. Weber (Zeitschr. f. angew. Chem. **1891**. 662; Sprechsaal **1891**. 261; W. J. **1879**. 530).

Böhmisches Glas. Kronglas, Krystallglas. Ein Kalikalksilikat, vollkommen farblos, leicht, hart und schwer schmelzbar. Zur Fabrikation sind nur ganz reine Rohmaterialien, als Brennmaterialien Gasfeuer oder Holz zu verwenden. Gehalt an SiO_2 muss möglichst hoch sein und die Abkühlung des Glases sehr langsam vor sich gehen.

Glassatz nach Dumas und Knapp:

Sand	100	100	100	100
Gereinigte Pottasche .	56—60	30	60	75
Kohlensaurer Kalk . .	8	18	20	50

Nach Stein für böhmisches Kaliglas:

Quarz	100	100	100	100
Pottasche	50	60	50	35
Gelöschter Kalk . . .	15	20	—	15
Kreide	—	—	20	—
Kalisalpeter	—	1	1,5	—
Arsenik	0,25	0,5	1,5	—
Braunstein	—	—	1/20	1/3

Halbkrystall. Enthält Mischungen von Soda und Pottasche in gleichem Aequivalentverhältniss im Glassatz. Z. B.

Sand	100
Pottasche	29
Soda	17
Kreide	12 1/2

Stass (D. **188**. 163) empfiehlt folgenden Satz:

SiO_2	77,0
K_2O	7,7
Na_2O	5,0
CaO	10,3

Dieses Glas widersteht der Einwirkung von Säuren vollkommen.

Nach Weber's (D. **115**. 206) Analysen enthält:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3
Nr. 38. Spiegelglas, gutes Glas . . .	78,58	11,7	—	16,07	0,80	1,01
Nr. 40. Böhmisches Schleifglas . . .	75,81	4,84	11,39	7,38	0,10	1,01
Nr. 43. Optisches Glas	70,07	2,00	15,03	12,13	0,32	1,02

Nach Dumas:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3
Böhmisches Glas . . .	69,40	—	11,80	9,20	—	9,60
Böhmische Verbrennungsröhren, ältere	75,14	—	12,91	10,63	0,22	$Al_2O_3+Fe_2O_3$ 0,36 *)
Böhmische Verbrennungsröhren, neuere . . .	76,41	1,38	10,96	9,77	—	0,89
Böhmische Verbrennungsröhren	74,19	1,87	13,13	9,39	0,36	0,49**)

*) Konigel-Weisberg (D. **232**. 191).
) Glastechn. Labor. Jena (W. J. **1884. 627).

Dies Glas dient zu Verbrennungsröhren in der organischen Elementaranalyse, geschliffen zeigt es sehr schönen Glanz.

Scheiben- oder Fensterglas, Tafelglas. Unterscheidet sich hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nicht von den besseren Hohlglassorten. Man verwendet in neuerer Zeit fast ausschliesslich Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 zu diesen Gläsern.

Glassatz mit Soda oder Glaubersalz:

Sand	100	100	100	100
Kreide	27½	33	—	35—40
Kalk	—	—	25	—
Soda	21	38	—	28—35
Glaubersalz . .	11	4	50	—
Arsenik	0,4	0,5	—	0,2
Braunstein . . .	—	—	—	0,25
Glasscherben . .	80	100	100	60—180
Kohle	—	—	4	—

Zusammensetzung weisser Natrongläser:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO	
Französ. Glas . .	69,65	15,22	—	13,31	—	—	—	—	1,82	—	Dumas
„ „ . .	69,25	11,30	—	17,25	—	—	—	—	2,20	—	„
„ „ . .	68,55	12,88	—	16,17	—	—	—	—	2,40	—	„
Engl. „ . .	69,00	11,10	—	12,50	—	—	—	—	7,40	—	„
Französ. Spiegelglas	72,00	17,00	—	6,40	—	—	—	1,90	2,60	—	Berthier
„ „	76,00	17,00	—	6,00	—	—	—	1,00	—	—	Tassaers
Saarbrücken . . .	71,27	12,50	—	14,13	—	—	—	1,44		0,21	Siegwart (D. **205**. 47)
Petersburg . . .	71,27	20,10	—	8,14	—	—	—	1,98		—	Benrath

Spiegelglas ist meist Natronglas, welches gegossen und je nach der Verwendung geschliffen und polirt wird (Muspratt, Braunschweig 1891; Daglish, D. **174**. 262; Newton, D. **145**. 106).

Die Materialien bestehen gewöhnlich aus reinem Sand, Kalk und Na_2CO_3 oder Na_2SO_4. Pottasche wird nicht zu gegossenem Spiegelglas verwendet, weil sie die Schmelzbarkeit der Masse verringert. Der Glassatz besteht aus:

	nach Pelouze (D. **184**. 311)		nach Jäckel (D. **161**. 109)
		St. Gobain	zu Münsterbusch
Sand	100	100	100
Glaubersalz . .	—	37	38,5
Soda	35	—	—
Kalkstein . . .	17	37	38,5
Holzkohle . .	—	2—3	2,5
Arsenik . . .	—	—	0,4

Entfärbungsmittel sind: Arsenik (As_2O_3) zur Oxydation der S-Verbindungen, MnO, CoO bezw. NiO.

Spiegelfabrikation. Glastafeln werden durch Belegen mit Zinnamalgam oder durch Versilbern zu Spiegeln. Für das Belegen benutzt man Zinnfolie, die meist 1 bis 2% Cu enthält, übergiesst dieselbe mit Hg und legt die Glasplatte darauf. Das überschüssige Hg fliesst ab und bald haftet das Amalgam fest am Glase. Zum Amalgamiren von gekrümmten Spiegeln oder Hohlkugeln benutzt man flüssiges Amalgam aus gleichen Theilen Sn, Pb, Bi und dem neunfachen Gewicht Hg, mit welchem man die Hohlkugeln ausschwenkt. Durch Belegen von gefärbten Gläsern mit dem Amalgam erhält man die verschiedensten Töne, z. B. mit gelbem Glase Goldglanz. Das Amalgamiren ist vielfach durch das Versilberungsverfahren verdrängt worden. Nach Drayton (D. **92**. 472; **93**. 137; **96**. 91; **98**. 292, 458) besteht die Versilberungsflüss. aus einer Lösg. von $AgNO_3$ (30 g), die mit Salmiakgeist (15 g) versetzt wird; die Flüss. filtr. man nach 24 Stunden und setzt Weingeist (90 g) mit Cassiaöl (20 bis 30 Tropfen) vermischt hinzu. Nach sechsstündigem Stehen der Flüss. giesst man dieselbe auf die Glasplatte und fügt dann eine Mischung von 1 Thl. Nelkenöl und 3 Thln. Weingeist hinzu. Liebig (D. **140**. 199; A. **98**. 132) verwendet eine mit Na_2O versetzte Lsg. von salpetersaurem Silberoxydammoniak und reduzirt mit Milchzucker. Später fügte er noch etwas Kupfersalz hinzu und reduzirte mit invertirtem Rohrzucker (D. **187**. 236; Suppl. **5**. 257). Böttger (D. **174**. 84) giesst die Lsg. von 1 Thl. $AgNO_3$ in 8 Thln. H_2O in eine siedende Lsg. von 0,8 Thln. Seignettesalz in 384 Thln. H_2O, kocht einige Zeit und filtr. Ferner löst er 1 Thl. $AgNO_3$ in 8 Thln. H_2O und setzt NH_3 bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages, schliesslich 90 Thle. H_2O hinzu und filtr. Zum Versilbern giesst man gleiche Vol. beider Flüss. auf die sorgfältig gereinigte Glastafel. Ueber Silberspiegel siehe Vohl (D. **112**. 237; **240**. 199), Löwe (D. **140**. 204), Petitjean (D. **141**. 438), Power (Polyt. Centrbl. **1856**. 618), Delamotte et Prou de la Maisonfort (Repert. d. Chim. appl. **1859**. 320), Mossé (D. **151**. 464), Brosette (D. **157**. 202), Schnauss (D. **158**. 270), Unger (D. **157**. 78), Cimey (D. **163**. 236), Martin (D. **169**. 142; **193**. 41), Bothe (D. **173**. 292), Reichardt (D. **176**. 139), Foucault (D. **191**. 46), Krippendorf (D.

200. 484), Pratt (D. **226**. 645), Maugin-Lesur (D. **234**. 492), Fabian (D. **255**. 111), Hasenlöhr und Steingraber (D. **246**. 250). Braune Flecke bei der Spiegelfabrikation bestehen nach A. Jolles und E. Wild (Zeitschr. f. angew. Chem. **1891**. 266; W. J. **1890**. 742) aus Schwefelsilber und lassen sich durch Behandeln der Glastafeln mit Sodalsg. vermeiden.

Nach Wernicke (D. **188**. 51; Böttger ibid.) vergoldet man Glas folgendermassen: Man vermischt 4 Vol. einer neutr. Goldchloridlösg. (1 : 120), 1 Vol. Natronlsg. (6 g NaOH in 100 ccm H_2O) und 1/16 Vol. der Reduktionsflüss. aus 2 g Stärkezucker, 24 ccm H_2O, 24 ccm 80 %igem Weingeist, 24 ccm Aldehyd von SG. 0,870 (Liebig, A. **88**. 137; Bleckrode, Rep. Chim. appl. **1860**. 9; Böttger, D. **188**. 288; Schwarzenbach, B. **7**. 1465, D. **215**. 92; Dodé, D. **211**. 74).

Zum Verplatiniren löst Vasserot Borsäure in Lavendelöl, setzt festes $PtCl_4$ hinzu, bestreicht das Glas damit und glüht in Muffeln bis zur Rothglut (D. **153**. 42). Dodé (D. **177**. 79; **180**. 39) verreibt Platinchlorid mit Lavendelöl, lässt die Flüss. sich klären, setzt eine Mischung von Glätte und Bleiborat mit Lavendelöl zu und bestreicht hiermit das Glas, welches nach dem Trocknen in die Muffel kommt (Jouglet, C. r. **70**. 52; D. **195**. 464; Dullo, J. pr. **77**. 367; Böttger, D. **192**. 475; Jouglet, Löthen platinirter Gläser, D. **211**. 136; Salvétat, D. **180**. 39; Angenard, Schwarz, Weiskopf, W. J. **1865**. 430, 431).

Die Silberspiegel reflectiren das Licht vollständiger als alle anderen. Nach Steinheil (D. **148**. 465) ist der Lichtverlust bei Metallspiegeln 33 %, der des Silberspiegels nur 9 %; nach Odgen Rood (D. **201**. 176) dagegen hat der Reflex des Silberspiegels einen leichten Stich ins Gelbe (Fürther Gewerbezeitg. **1859**. 93 ff.; Z. **1859**. 283), den die Hg-Spiegel nicht zeigen. Die Dauerhaftigkeit des Ag-Spiegels ist grösser als die des Hg-Spiegels. Nach Drautz (D.R.P. 56260) erhält man Silberspiegel mit bläulichem Farbenton durch Zusatz eines Bleisalzes.

Bleikrystallglas. Bleiglas, englisches Krystallglas, Flintglas, Strass. Dies Glas ist ein Pb-K-Silikat und des hohen Pb-Gehaltes wegen leichter schmelzbar als alle anderen Gläser. Bei dem Halbkrystall ist ein Theil des Pb durch Ca, K theilweise durch Na ersetzt. Statt des Pb tritt auch Zn auf. Wird das Bleiglas in einem offenen Hafen geschmolzen, so wird bei Anwendung von Steinkohlenfeuerung ein grauer Farbenton, der auf Ausscheidung von metallischem Pb beruht, hervorgerufen, dagegen bleibt es unter einer Decke von Kohle geschmolzen klar und durchsichtig (Knapp, Chem. Techn. [1871] Bd. 2. 166). Bleiglas ist weicher und leichter abnutzbar als andere Gläser, besitzt aber grosses Lichtbrechungsvermögen und hohen Glanz und lässt sich leichter bearbeiten.

Die Rohstoffe müssen möglichst chemisch rein sein. Der Sand wird verschiedene Male geschlemmt und zur Entfernung von organischen Substanzen geglüht. Die Potasche muss zur Verhinderung der Bildung von Glasgalle so weit wie möglich von KCl und K_2SO_4 befreit sein, da derselben hier wegen der leichten Reduktionsfähigkeit des PbO nicht durch Zusatz von Kohlepulver vorgebeugt werden kann. Na verwendet man als Ammoniaksoda. Als PbO wendet man je nach

der Feinheit des Glases Glätte bezw. Mennige an. Als Entfärbungsmittel dienen Arsenik, Braunstein und NiO, letzteres in Mengen von 15 bis 200 g auf 500 kg Satz. KNO_3 ist auch als Entfärbungsmittel angewendet worden.

Glassatz für Krystallglas:

Sand	100	100	100	100	100
Mennige	67	70	72	60	50
Bleiglätte . . .	—	—	—	—	16 2/3
Kaliumkarbonat .	33	30	37	40	100
Salpeter	4—8	—	3	—	—
Braunstein . . .	0,1—0,2	—	—	0,15	—
Arsenik	—	—	—	0,2	—
Borax	—	—	4	—	—

Glassatz für Halbkrystall:

Sand	100	Mennige	8
Soda	40	Arsenik	0,6
Kalk	16	Braunstein . . .	0,28

Die Zusammensetzung der Bleigläser ergibt sich aus nebenstehender Tabelle.

Optisches Glas. Zu achromatischen Linsen benutzt man Kombinationen von Flintglas und Crownglas. Ersteres ist ein Bleiglas, letzteres bleifrei. Dem Crownglase gibt man möglichst hohes SG. und wendet besondere Vorsichtsmassregeln an, um das Glas völlig homogen zu erhalten.

Glassatz für Flintglas:

nach Bontemps	nach Guinaud	
100 kg Sand	225 Thle. Sand	1 Thl. Braunstein
100 „ Mennige	225 „ Mennige	3 „ Salpeter
30 „ Kaliumkarbonat	52 „ Kaliumkarbonat	1 „ Arsenik
	4 „ Borax	89 „ Glasbrocken

Glassatz für Crownglas:

	Bontemps	Guinaud
Sand	120	400
Pottasche	35	160
Soda	20	—
Borax	—	20
Kreide	15	—
Mennige	—	20
Arsenik	1	—
Braunstein	—	1

Statt des Crownglases wendet man auch Kalkglas an. Für die optischen Apparate der Leuchtthürme fabriziren Chance in Birmingham und die Fabrik St. Gobain ein sehr alkalireiches Na-Ca-Glas, dessen

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	
Krystall von London	59,20	—	9,90	—	—	—	28,20	0,40	—	—	Berthier
„ „ Vonèche	56,00	—	6,60	—	—	—	34,40	—	1,00	—	„
„ „ New-Castle	51,40	—	9,40	—	—	—	37,40	0,80	1,20	—	„
Halbkrystall	56,00	—	8,90	2,60	—	—	32,50	Spur	—	—	Dumas
Krystall, englischer	51,93	—	13,67	—	—	—	33,28	—	—	—	Faraday
„ französischer	48,10	—	12,50	0,60	—	—	38,00	0,50	—	—	Sauerwein
„ von Vonèche	61,00	—	6,00	—	—	—	33,00	—	—	—	Salvétat
„ „ Baccarat	50,18	—	11,62	—	—	—	38,11	1,30		—	„
Flintglas von Guinaud	44,30	—	11,75	—	—	—	43,05	—		—	Faraday
Strass	38,10	—	—	—	—	—	53,00	—	1,00	—	Dumas
Zinkhaltiges Kronglas von Maës . .	56,61	24,68		0,70	ZnO 13,44	Spur	4,11	0,40		—	Schüler (D. **131**. 236)
Stark isolirendes Glockenglas von Glasgow	58,45	3,75	9,24	0,06	0,05	—	28,02	0,47	—	—	Primke (D. **225**. 174)
Nr. 47. Flintglas vorzüglicher Qualität	45,24	—	6,80	0,36	—	—	47,06	—	0,82	—	R. Weber (A. ch. [2] **6**. 431; W. J. **1879**. 530)
Nr. 48. „ neigt zum Beschlagen	40,65	—	6,62	0,22	—	—	51,18	—	0,77	—	„
Nr. 49. „ schlechte Qualität .	33,35	—	3,11	0,50	0,07	—	62,36	—	1,20	—	„

Brechungsexponent zwischen 1,50 und 1,54 liegt (Henderson, D. **192.** 259; Chance, D. **158.** 222). Faraday's schweres Glas wird aus 104 Thln. PbO, 24 Thln. SiO_2 und 25 Thln. B_2O_3 zusammengeschmolzen. Maës in Clichy bei Paris ersetzt bei seinem optischen Glase einen Theil des PbO durch ZnO. Zinkglas zerstreut die Farben des Lichtstrahles weniger als Crownglas. Lamy ersetzte im optischen Glas das K durch Th und Winkler im Flintglas das Pb durch Bi.

Neuere Gläser, welche in der Form von apochromatischen Linsen erheblich mehr leisten als das alte optische Glas, werden von Schott in Jena dargestellt (D. **273.** 129; Verein f. Gewerbefl. **1888**; W. J. **1888.** 785; Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1886) und besitzen sehr verschiedene Zusammensetzung. Gläser, deren Säurebasis Phosphorsäure ist, enthalten K_2O, Al_2O_3, BaO, MgO, solche, deren Säurebasis B_2O_3 ist, K_2O, Na_2O, ZnO, PbO, Si_2O, LiO_2, Al_2O_3 und solche, deren Säurebasis SiO_2 ist, ausser PbO, CaO, K_2O, Na_2O noch ZnO, CaO, Al_2O_3, MgO, BaO. Phosphorsäure gibt mit vielen Metalloxyden Gläser, deren Dispersion gering, deren Brechungsexponent jedoch gross ist. Alkalien dürfen bei Anwendung von Borsäure und Phosphorsäure nur in geringer Menge vorhanden sein, da sonst die Politur des Glases durch atmosphärische Einflüsse zerstört wird. Phosphate von MgO, Al_2O_3 und K_2O liefern die geringste Dispersion.

Strass, ein bleireiches Kaliglas von hohem Lichtbrechungsvermögen, dient zur Nachahmung von Edelsteinen. Die Rohmaterialien bestehen aus gepulvertem Bergkrystall (SiO_2), chemisch reinem K_2CO_3, auch KNO_3, Pb_3O_4, aus Pb dargestellt, und Borax. Die höchst feingepulverten Materialien werden in hessischen Tiegeln geschmolzen. Durch Zusatz von färbenden Metalloxyden erhält man die farbigen Edelsteine, z. B. Topas mit Spiessglanz und Goldpurpur oder Fe_2O_3, Rubin mit MnO, Smaragd mit CuO und Cr_2O_3, Saphir mit Smalte, Amethyst mit MnO, CoO und Goldpurpur, Aquamarin mit Spiessglanz und CoO, Syrischen Granat mit Spiessglanz, Goldpurpur und MnO (Muspratt 1891).

Hartglas. Von de la Bastie 1874 erfunden (D. **215.** 186; W. J. **1875.** 686). Das Herstellungsverfahren besteht in einer schnellen, gleichmässigen Abkühlung in Fettbädern, Wasserdampf, wässrigem Glycerin (Bourrée, D. **225.** 360; Pieper, Bl. [2] **25.** 528; W. J. **1876.** 631, 638; Meusel, Sprechsaal **1875.** 8. 110; W. J. **1875.** 688; **1876.** 637; Heinson Huch, D. Ind. Z. **1875.** 348; Macintosh, Ch. C. **1875.** 623; W. J. **1875.** 693; Lubisch und Riederer; Pol. C. **1875.** 573; W. J. **1875.** 687; Kornaschoff, D. Ind. Z. **1876.** 48; W. J. **1876.** 638; Mason, Töpfer- und Ziegler-Z. **1878.** 16. 24; W. J. **1879.** 597; Lubisch l. c. **1882.** 596; Boistel und Léger, D. **229.** 61; Deherrypon, D.R.P. 10514; D. **240.** 121). Fr. Siemens (W. J. **1877.** 491; **1878.** 605) presst das erh. Glas zwischen kalten Thonplatten.

Hartglas ist sehr widerstandsfähig gegen Stoss, Schlag und Temperaturwechsel, sehr elastisch. Es explodirt zuweilen ohne äussere Einflüsse (de la Bastie, D. **229.** 57; D. **215.** 187; Bauer, D. **215.** 381; Luynes und Feil, D. **218.** 181; Fahdt, Glashütte **1875.** 2; W. J. **1875.** 688; Lobmeyer, D. Ind. Z. **1875.** 205; Haslacher, Bayr.

K. u. G. Bl. **1876.** 22; W. J. **1876.** 630; W. J. **1877.** 495; **1878.** 608; **1879.** 575).

Aetzen des Glases beruht auf der Angreifbarkeit desselben durch HFl. SiO_2 ist in HFl unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6 lösl., Silikate werden in Fluorsilicium und Fluorsiliciummetalle umgewandelt. Man benutzt zum Glasätzen gasförmigen HFl oder sogen. Aetztinten, welche meist freien HFl enthalten. Gasförmiger HFl gibt matte Aetzung, wässeriger HFl um so blankere, fast durchsichtige Flächen, je weniger konzentrirt er ist. Tessié du Mothay und Maréchal benutzen ein Bad aus 1000 H_2O, 250 Fluorwasserstofffluorkalium, 250 käufl. HCl und 140 K_2SO_4. Dies Bad gibt ein schönes Matt (Tessié du Mothay und Maréchal, D. **181.** 213; Siegwart, D. **199.** 222; Hock, D. **215.** 136; Leydolt, C. r. **34.** 365; W. J. **1852.** 70; Reinitzer, D. **262.** 322; W. J. **1886.** 533; Lainer, D. **272.** 237; M. Müller, D. **250.** 555; Kessler, D. **185.** 122; Schulze-Berge, W. J. **1884.** 625). Berzelius (Lehrbuch, V. Aufl., **3.** 282) wandte Fluorammonium an. Reich (D.R.P. 57746) benutzt ein Bad aus HFl mit Ammoniumsulfat und -Karbonat.

Die Stellen des Glases, welche von der Einwirkung des HFl frei bleiben sollen, überzieht man mit einem schützenden Deckgrund. Sogen. Mousselinglas (netzartig gezeichnet) stellt man her, indem man ein der Zeichnung entsprechendes Gewebe mit Fett tränkt, auf das Glas legt und letzteres dann der Wirkung von HFl aussetzt (D. **166.** 400). Siegwart (D. **190.** 426) ätzt Photographien direkt auf Glas, indem er eine mit Gelatine überzogene und mit Kaliumdichromat behandelte Platte unter einem Positiv oder Negativ dem Lichte exponirt. Er bestäubt hierauf die Platte mit feinem Flussspath- oder Kryolithpulver, welches nur von den vor dem Lichte geschützten Stellen aufgenommen wird, überzieht die Platte mit Collodium und bringt dieselbe in verd. H_2SO_4.

Das Mattiren des Glases wird auch auf mechanischem Wege, durch Anblasen von Sand, ausgeführt (Tilghmann's Sandblaseverfahren).

Undurchsichtiges, farbloses Glas (Bein- oder Milchglas, Kryolithglas, Alabasterglas, Spathglas). Undurchsichtige Gläser erhält man durch Einbringen eines in der schmelzenden Masse unlösl. Körpers, z. B. SnO_2, durch Herstellung eines homogenen Glases, in welchem sich beim Erkalten Ausscheidungen bilden (Beinglas, Kryolithglas etc.), durch Erzeugung feiner Sprünge in der Glasmasse (Eisglas, Brockenglas etc.).

Beinglas oder Milchglas. Enthält einen Zusatz von Calciumphosphat (Knochenasche oder nach Schür [D. **167.** 27] Baker-Guano) oder von Zinnoxyd. Da aber diese Zusätze das Glas schwer schmelzbar machen, so wendet man nur sehr kalkarme oder kalkfreie Mischungen an, häufiger aber benutzt man Bleiglas. Das Phosphat und das Zinnoxyd sind nur in weissglühendem Glase lösl. und scheiden sich beim langsamen Erkalten, ersteres als Calciumpyrophosphat ($Ca_2P_2O_7$), wieder aus (Ebell, D. **225.** 73). Bei schnellem Erkalten bleibt das Milchglas völlig durchsichtig, trübt sich aber beim Anwärmen, und zwar um so

mehr, je häufiger es angewärmt wird. Kohle färbt solches Glas unter Bildung von Phosphorcalcium schwarz. Je nach der Menge des zugesetzten Calciumphosphats oder Zinnoxyds wird die Trübung mehr oder weniger intensiv. Hiernach unterscheidet man Milchglas und Opalglas.

Kryolithglas. Zuerst von Weiskopf (D. **189**. 180) aus Kryolith dargestellt, später in Amerika unter dem Namen Heissguss-Porzellan (Hot cast Porcelain). Nach Ellis (D. **188**. 340) erhält man letzteres durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Kryolith mit 2 bis 4 Thln. Quarz, nach Benrath (D. **192**. 239) enthält amerikanisches Kryolithglas:

SiO_2	67,07	MnO	1,09
Al_2O_3	10,99	CaO	Spur
Fe_2O_3	1,02	Na_2O	19,83

Er nimmt an, dass das Fl als Fluorsilicium beim Schmelzen entweicht und eine Lsg. von Aluminiumsilikat in flüssigem Natriumsilikat entsteht. Ebell (D. **225**. 76) fand 1,74 % Fl, welches bei mehrfachem Schmelzen des Glases entwich, es resultirte ein klares Glas. Nach Williams (D. **192**. 412) wird die Trübung durch Kieselfluornatrium herbeigeführt, nach Hagemann und Jörgensen (D. **213**. 221) durch Fluorverbindungen. Hock (D. **224**. 625) nimmt den Gehalt an Al_2O_3 als Trübungsursache an. Nach Weinreb (D. **256**. 361) sind Fl und Al zur Bildung von Kryolithglas erforderlich (Zsigmondy, D. **271**. 36). Schott (D. **258**. 225) erhielt ein opakes Glas ohne Zusatz von Al_2O_3. Tedesco (D. **271**. 423) schreibt die Wirkung dem in thonerdehaltigen Gläsern unlösl. NaFl zu und muss nach demselben die Schmelzung bei möglichst niederer T. stattfinden, da sonst NaFl durch SiO_2 zersetzt wird.

Spathglas, Opalglas wird unter Zusatz von Flussspath und Feldspath hergestellt (Tedesco, D. **271**. 425). Das Glas zeigt einen bläulichen Ton. Kempner (D.R.P. 4551) benutzt Schwerspath zur Herstellung. Fr. Fischer (Sprechsaal **1891**. 141) empfiehlt für Milchglas folgende Spathglassätze:

	I	II	III		I	II	III
Sand	100	100	100	Salpeter	6	5	5
Flussspath . .	20	20	20	Mennige	6	5	5
Feldspath . .	36	34	30	Kryolith	—	6	—
Soda	16	20	20	Thonerdehydrat . .	—	—	8
Pottasche . .	12	8	6				

Er hält Fluoraluminium für die Trübungsursache des Glases.

Diese Gläser sind sofort weiss und zeigen grosses Lichtbrechungsvermögen. Hock (D. **224**. 627) stellt trübe Gläser ohne Fluorverbindungen dar.

Alabasterglas ist ein stark mit SiO_2 übersetztes Kaliglas mit geringem Kalkgehalt. Geringe Mengen B_2O_3 erhöhen den Glanz und die Leichtflüssigkeit. Die Rohmaterialien bestehen aus eisenfreiem, weissem Sande und Pottasche. Man schmilzt einen Theil des Glases, schöpft aus und schreckt es ab. Dann wird abermals Glas geschmolzen,

das abgeschreckte hinzugethan und bei möglichst niedriger T. eingeschmolzen. Offenbar findet hier eine durch die Einführung des abgeschreckten Glases begünstigte Entglasung statt. Das Glas wird sehr kalkarm oder kalkfrei hergestellt, weil die reinen Alkalisilikate wie $Na_2O.3SiO_2$ am leichtesten entglasen. Eine Türkisfarbe ertheilt man dem Glas durch CuO oder $CuSO_4$, eine Chrysoprasfarbe durch gelbes Uranoxyd und CuO (Schubert, D. **138**. 319).

Eisglas, Brockenglas besitzt eine rauhe Oberfläche (D. **142**. 156; Chance, D. **142**. 394), welche durch Abkühlen des Glases in kaltem H_2O hervorgerufen wird. Hierbei entstehen kleine Sprünge in dem Glase, die beim folgenden Ausblasen erweitert werden können.

Als Schmelzglas werden für kunstgewerbliche Zwecke leicht flüssige, durchsichtige Gläser in vielen Farben hergestellt. Die geschmolzene und gepulverte Grundmasse (z. B. Sand 100, Mennige 83,3, Pottasche 41,7, Braunstein 0,7, Arsenik 0,2) wird mit färbenden Oxyden, auch mit Borax versetzt und umgeschmolzen. Da diese Gläser auf den zu dekorirenden Gegenständen stets in sehr dünner Schicht angewandt werden, so erhalten sie höchst intensive Färbung. Undurchsichtige farbige Gläser für gleiche Zwecke bilden das Email. Beispiele der Zusammensetzung, a, b, c nach Péligot (Ann. du Conserv. [2] **1862**. 537), d, e, f nach Karmarsch (Prechtl, Encyklopädie 5):

	a	b	c	d	e	f
Kieselsäure . . .	31,6	36,0	30,0	31,3	38,7	28,6
Bleioxyd	50,3	53,0	40,0	15,6	41,8	47,8
Zinnoxyd	9,8	2,0	10,0	15,6	14,7	9,4
Kali	8,3	6,0	20,0	37,5	4,8	14,2
Arsenik	—	3,0	—	—	—	—

Dieses Email wird mit Metalloxyden mannigfach gefärbt.

Stein (Glasfabrikation, Braunschweig 1862) und Benrath (D. **207**. 405) geben folgende Glassätze an:

	Stein	Benrath
Kieselsäure	100	100
Pottasche	70	—
Borax, wasserfrei . .	50	35
Bleiglas	100	110
Mennige	80	110
Zinnoxyd	16	25

Email auf gusseisernen Kochgeschirren siehe D. **103**. 369 und Vogelsang (Braunschweig 1851).

Farbiges Glas. Manche Metalloxyde lösen sich in schmelzendem Glase mit charakteristischer Färbung unter Bildung von Silikaten auf. Farbiges Glas ist jedoch nicht immer durch seine ganze Masse gefärbt, oft ist farbloses Glas nur mit gefärbtem überzogen (Ueberfangglas).

Nach Untersuchungen von Knapp (D. **201**. 144), W. Müller (D. **201**. 117) und Ebell (D. **213**. 53, 131, 212, 321, 401, 497; **220**. 64, 155; **225**. 70, 168) löst Glas bei Weissglut Metalle wie Au, Ag, Cu, Pb, auch wenn dieselben aus ihren Verbindungen in der geschmolzenen Glasmasse durch Reduktionsmittel abgeschieden werden. Die Lsg. ist in der Weissglut und bei raschem Erkalten farblos. Diese farblosen Lsgn. gehen bei mässigem Erh. in die betreffende Färbung über (Cu und Au rubinroth, Ag gelb), sie laufen an.

Beim Ueberschreiten der Anlaufwärme scheiden sich die Metalle in kryst. Form aus. Au-Glas wird leberfarben, Cu-Glas bildet eine blutrothe, mit kleinen Krystallen durchsetzte Masse (Hämatinon) oder bräunliche (Aventurin); Ag-Glas zeigt nebelförmige, wolkenartige Ausscheidungen. Pb-Glas wird durch Reduktion von Metall schwarz. Die Löslichkeit ist eine verschiedene, Ag und Cu sind llösl., Au schwerer. Ca-, Ba- und Sr-Gläser lösen wenig Au, Pb-Glas mehr auf. Der Uebergang aus dem gelösten in den kryst. Zustand ist von einer gewissen Zeitdauer abhängig; beim Au-Glase ruft das Licht allmählich dieselbe Wirkung hervor.

Die Oxyde des Sn, Fe, Mn, Cr, Al werden von schmelzendem Glase in grossen Mengen aufgenommen und bei langsamem Erkalten kryst. theilweise die Oxyduloxyde des Fe und Mn und die Oxyde der übrigen Metalle, theilweise bleiben die Oxyde in der Grundmasse zurück.

Nach Zsigmondy (D. **266**. 364; **273**. 29) lösen sich auch Metallsulfide in schmelzendem Glase unter Färbung des letzteren, z. B. CdS sattgelb, feurig mit einem Stich ins Grüne; Schwefelleber schwarz; Molybdänsulfid dunkel rothbraun, rubinartig; Zinnsulfür grünlich-gelb; Schwefelkupfer dunkelbraun; Schwefelblei schwärzlich, leberfarben; Gemenge von Schwefelkupfer, Schwefelnatrium und Borax rubinroth; Schwefelnickel amethystviolett; Schwefelwismuth färbt nicht.

Grünes Glas erzeugt man durch Zusatz von FeO, CuO oder Cr_2O_3. FeO färbt Natronglas blaugrün, Kaliglas grünblau, Bleiglas gelbgrün. Fe_2O_3 färbt Natronglas flaschengrün, Kaliglas gelblichflaschengrün, Bleiglas dunkelgelbgrün. Cr_2O_3 färbt Natronglas grasgrün, Kaliglas glänzend gelbgrün, Bleiglas röthlichgelb. Das Eisengrün wird durch Mn bräunlicher getönt und vielfach benutzt man Mischungen von Fe und Cu. Dabei muss jede reduzirende Wirkung vermieden werden. Kaliumchromat wird meist ebenfalls mit Fe und Cu benutzt.

Gelbes Glas. Kohle, Sb, Ag, Ur, färben Glas gelb. Nach Splittberger (P. A. ch. **47**. 166; **95**. 472; D. **138**. 292; W. J. **1866**. 318) beruht die Wirkung der Kohle auf der Reduktion der Sulfate zu Schwefelalkalien. Bei hohen T. geht die gelbe Farbe in eine schwarze über, was von einer braunen Modifikation des vorhandenen S herrühren soll. Pelouze (D. **178**. 134; **179**. 381) wies nach, dass auch S, Si, B, P die Sulfate reduziren und gelb färbend wirken. Nach Ebell (D. **225**. 168) gibt S allein auch die Färbung bei basischen Gläsern, was Seleznew (B. **15**. 1191) leugnet.

Sb wird zur Gelbfärbung als Spiessglanzglas, bei bleifreien Gläsern als Schwefelantimon angewendet, gibt aber in durchsichtigem Glas kaum intensive Färbung. Ag als AgCl und AgO. Dasselbe gibt kaum

oder schwierig eine Färbung in der Masse, es wird als Lasur erst auf die fertigen Gegenstände in Vereinigung mit Thon aufgetragen und dann bis zur Rothglut erh. Die Färbung beruht auf einer Aufnahme von Ag (Ebell, D. **213**. 401; J. B. Miller, D. **242**. 57). Bei eintretender Reduktion zeigt sich Dichroismus.

Uranoxyd färbt Kaliglas zeisiggelb mit starkem Dichroismus (Annaglas). Die Farbe wird durch Cr oder durch Cu mit Fe ausgesprochen grün. Natronglas zeigt wenig Dichroismus, Bleiglas wird topasgelb.

Braunes Glas erzielt man durch Zusatz von grossen Mengen Fe_2O_3 und Braunstein, auch durch Schwefelmolybdän und Schwefelkupfer (Zsigmondy, D. **273**. 32), warme bräunliche Fleischtöne durch Nickeloxyd mit sehr wenig Kobaltoxyd.

Blaues Glas. Durch Zusatz von CoO in Form von Zaffer (Röstprodukt von Kobalterzen) oder reinem Kobaltoxyd hergestellt. CoO färbt Natronglas blau, ins Violett ziehend, Kaliglas blau, etwas grünlich, Bleiglas reinblau. Für Ueberfangglas nimmt man auf 100 Sand 6 CoO. Für reineres Himmelblau wird etwas Fe_2O_3 oder CuO zugefügt. Viel seltener wird CuO zum Blaufärben angewandt. Dies färbt Natronglas himmelblau, ins Grüne ziehend, Kaliglas sehr glänzend himmelblau, Bleiglas grün.

Violettes Glas. Durch Manganoxyde in Form von Braunstein. Natronglas wird durch Mn rothviolett, Kaliglas blauviolett, Bleiglas röthlichviolett gefärbt. Das Manganviolett ist sehr empfindlich und man ersetzt deshalb einen Theil der Alkalikarbonate durch Salpeter, vermeidet die Gallenbildung und reduzirende Gase im Ofen. Für „neutrale" graue Schutzbrillen wird das Violett des Mn durch Eisen- und Kupfergrün neutralisirt. Den gleichen Effekt erzielt man übrigens durch Nickeloxyd mit Kupferoxyd. Nickeloxyd färbt Natronglas gelblichviolett, Kaliglas dunkel amethystfarben, Bleiglas blauviolett. Grosse Mengen von Braunstein färben schwarz (Jetglas, Schwarz, D. **267**. 283).

Bleifreie Gläser färbt man mit grossen Mengen FeO, Mn_2O_3, CuO und Co, auch wird statt des Mn der beständigeren Färbung wegen Ni angewandt.

Schwarzes Glas. Durch Mischungen von Braunstein, Fe_2O_3 und CoO, oder Cr_2O_3 mit Fe_2O_3 oder Chromeisenstein. Das Hyalithglas (W. J. **1887**. 801) besteht aus folgendem Glassatz:

100	Thle.	Sand	8	Thle.	Braunstein
82	„	Mennige	12	„	Hammerschlag
38	„	Pottasche	12	„	Kupferoxyd
8	„	Salpeter	40—50	„	Glasbrocken
8	„	Kobaltoxyd			

Auch Laven und Hohofenschlacken werden zu schwarzem Glas verschmolzen.

Rothes Glas, Rubinglas, wurde schon von den Römern hergestellt (Plinius, Historia naturalis lib. 36 cap. 66). Man unterscheidet Goldrubin tief hochroth, durchsichtig, Kupferrubin hochroth und durchsichtig, Hämatinon (Porporino) hochroth, opak und Aventurin, braungelb mit schimmernden gelben Blättchen. Goldrubin soll 1738 von Kunkel auf der Pfaueninsel bei Potsdam dargestellt sein. Alkalikalkgläser erhalten durch Au und Cu sehr wenig Feuer und man färbt sie deshalb besser mit bleihaltigem Ueberfangglas.

Goldrubin. Lässt sich am besten mit Bleiglas herstellen, da hier die Anlauftemperatur eine niedere und die Löslichkeit des Au grösser als bei anderen Glassorten ist. Nach Pohl (D. **175**. 384) soll man den Goldverbindungen etwas Sb zufügen, da hierdurch die rothe Farbe des Glases gehoben wird.

Nach W. Müller (D. **201**. 117) gibt 1 Thl. Au in 50000 Thln. Gläser noch guten Rubin, bei 100000 ein schönes Rosa. Die T. muss intensive Weissglut sein. KCl oder K_2SO_4 in geringen Mengen hindern die Lsg. des Au.

Nach Mezger löst man einen Dukaten (3,4905 g Au 98 bis 99 %) in 1 Loth Scheidewasser, 3 Loth Spiritus salis und 1 Quentchen AmCl. Eine zweite Lsg. stellt man durch Auflösen 1 Lothes engl. oder Nürnberger Sn in Scheidewasser mit Salzwasser her. Beide Flüss. vereinigt man, setzt 2¼ Pfund feinen Sand, 1 Pfund gut geläuterten Salpeter, ½ Pfund Borax, 2 Loth Arsenik, 2 Loth rothen Weinstein hinzu und kocht unter Umrühren ein (Muspratt **1891**. 1656). Fuss (D. **60**. 284) stellt zuerst eine Schmelze von 5 Thln. Quarz, 8 Thln. Mennige, 1 Thl. Salpeter, 1 Thl. Pottasche dar und versetzt dann 40 kg Schmelze mit 7,5 kg kryst. Borax, 0,25 kg Zinnoxyd, 0,25 kg Antimonoxyd und Auflösung von 1 Dukaten. Die Mischung wird zwölf Stunden auf einer nicht zu hohen T. gehalten. Es resultirt ein topasgelbes Glas, welches beim Anwärmen rubinroth färbt (Kohn, D. **144**. 289; Pohl, D. **175**. 384).

Die Josephinenhütte in Warmbrunn wendet folgenden Satz an: 46 Quarz, 12 Borax, 12 Salpeter, 1 Mennige, 1 Arsenik, 1/16 Gold (auf 72 Pfund 8 Dukaten). Der Satz wird mit der Goldlsg. befeuchtet und dann geschmolzen.

Splittgerber (D. **92**. 40) nimmt in farblosem Goldglase ein höheres Oxyd als im rothen Glase an, nach Rose (D. **107**. 129) enthält das farblose Glas Goldoxydulsilikat, während das rothe durch Ausscheidung von Goldoxydul hervorgerufen wird. Schubarth (D. **94**. 282) erklärt die verschiedenen Färbungen durch Ausscheidungen verschiedener allotroper Modifikationen des Au, Bontemps (D. **115**. 431) nimmt verschiedene Molekularzustände bei den wechselnden T. an. Ausser Roth treten noch scharlach und himmelblaue Färbungen auf, letztere zeigen in auffallendem Lichte die Ausscheidung von feinen Metalltheilchen, welche Interferenzerscheinungen hervorrufen (Ebell, D. **213**. 497). Nach Splittgerber (P. A. **61**. 145) tritt die Färbung in jeder Atmosphäre ein, auch langsam in zerstreutem Tageslichte (Knapp, D. **201**. 141).

Beim Verschmelzen bei zu niedriger T. entsteht „durchgegangenes", „leberiges" Glas, das in auffallendem Licht braun, trübe, in durchfallendem himmelblau erscheint. Derartiges Glas kann nach dem Um-

schmelzen bei hoher T. wieder farbloses, gut anlaufendes Rubinglas geben. Das Rubinglas muss schnell abgekühlt, dann bis zum Erscheinen des Roth angewärmt und nun wieder schnell gekühlt werden. Bei langsamem Abkühlen des farblosen Glases färbt sich dasselbe braun und geht dann durch. Die T., bei welcher das Anlaufen erfolgt, muss also durch Anwärmen, nicht durch Abkühlen erreicht werden.

Kupferrubin. Die Färbung beruht auf Ausscheidung von metallischem Cu, nach Ebell, nach Guignet und L. Magne (Monit. céram. **1890**. 26) wird sie durch Kupferoxydul hervorgebracht, welches in Form von CuO, Kupferhammerschlag (Cu_2O enthaltend), Kupfersalzen angewendet wird. Zur Reduktion dienen Eisenhammerschlag, Eisenoxyduloxyd, Weinsteinkohle, Russ, Eisenfeile; Ebell (D. **213**. 132) schlägt auch Zinnfolie vor. Man verwendet Blei- und Kalkgläser für Kupferrubin.

Die Färbung entsteht ebenfalls erst durch Anwärmen, ist aber intensiver als die des Goldglases. Die Ueberfangschicht darf nicht über 0,1 mm hinausgehen, da sonst das Glas fast undurchsichtig wird. Ebell (D. **213**. 325) führt das Anlaufen hier auch auf verschiedene Modifikationen des Cu zurück. Der Cu-Gehalt soll nicht über 2% vom Gewicht des Satzes betragen.

Stein (Glasfabr. 57) gibt für bleihaltiges Ueberfangglas den Satz:

Sand . . .	100	100	Kupferasche . .	7	6
Mennige . .	166	200	Zinnasche . . .	7	6

In den Glashütten des Loire- und Rhône-Departement (D. **194**. 492) schmilzt man für bleifreies Ueberfangglas:

100 Thle. Sand von Fontainebleau		15 Thle. Kupferoxyd
18 „ Soda		10 „ Eisenoxyd
20 „ Zinnoxyd		

In neuerer Zeit reduzirt man in einem durch CuO grün gefärbten Glase während des Schmelzens durch Eisenhammerschlag das Oxyd zu Oxydul; auf 1% CuO wird 1 bis 1¼% Fe genommen. Trägt man ein Gemenge von Kupfer- und Eisenhammerschlag und Terpentinöl auf farbiges Glas und brennt zuerst in der lufthaltigen, dann in der mit Holzkohle belegten Muffel, so erhält man sofort rothes Glas.

Hämatinon, antikes Porporino, schon Plinius bekannt, ist opakes, zinnoberrothes Glas. Nach Pettenkofer (D. **145**. 122) bestand es aus: 50 SiO_2, 11,5 Na_2O, 7,2 CaO, 0,8 MgO, 15,5 PbO, 11,0 Cu_2O, 2,1 FeO (Hammerschlag), 1,2 Al_2O_3. Derselbe schmolz zur Darstellung 100 Thle. SiO_2, 11 Thle. CaO, 1 Thl. MgO, 33 Thle. PbO, 50 Thle. Na_2CO_3. Das klar geschmolzene Glas erhält dann einen Zusatz von 25 Thln. Kupferhammerschlag, 2 Thln. Eisenhammerschlag und zuletzt etwas Kohle. Nach langsamem Erkalten leberbraun, nach zwölfstündigem Erh. auf Erweichungstemperatur und langsamem Abkühlen intensiv roth. Pettenkofer hält diesen Uebergang der Farbe für eine Entglasung des Kupferoxydulsilikats. Schwarz (D. **186**. 28) verwendet statt des Kupferhammerschlages ein Gemisch äquivalenter Mengen von feinkörnigem CuO und durch H reduzirtem Cu. Dieses Glas färbt sich schon beim langsamen Erkalten.

Ebell (D. **213**. 212) nimmt eine starke Ausscheidung von Metall bei diesem Glase an. Es ist für das blosse Auge homogen, ohne Adern, Wolken, dicht und geschlossen opak, Bruch muschelig, von mässigem Glanze, in dünnen Schichten hochroth. Das Glaspulver ist blassroth, fleischfarben, unter dem Mikroskop erkennt man schwarze Punkte neben einer farblosen Grundmasse, bei 800facher Vergrösserung haben diese Punkte die Form eines Würfels, seltener die eines Polygons.

Astralit ist eine Hämatinonschmelzung, bei der ein Theil SiO_2 durch B_2O_3 ersetzt ist (Pettenkofer). Ist tief dunkel, bei auffallendem Sonnenlichte roth mit bläulich schimmernden Krystallen (D. **145**. 122; Z. **1857**. 181).

Aventurin. Früher nur in Venedig und Murano fabrizirt. Hellbraune, durchsichtige Masse mit kleinen, glänzenden Metallflitterchen.

Durch Schmelzen aus bleihaltigem oder bleifreiem Glas mit 4 bis 5% CuO und Fe oder Eisenhammerschlag und langsames Abkühlen dargestellt (Ebell, D. **213**. 219). Pettenkofer setzt der Hämatinonmasse während des Schmelzens soviel Eisenfeile hinzu, dass etwa die Hälfte des Cu als Regulus abgeschieden wird. Dies Glas ist geschmolzen grünschwarz, fast undurchsichtig und geht nach längerem Erh. auf Erweichungstemperatur und langsamem Abkühlen in Aventurin über (Schwarz, D. **267**. 281).

Hautefeuille (Rep. de Chim. appl. **3**. 475; **4**. 16) bringt in ein mit CuO geschmolzenes Glas Reduktionskörper, wie Fe, Kohle, Schwefelkies, Cu, Sn, Zn, Co, Mn (Ebell, D. **213**. 219). Die Zusammensetzung des Aventuringlases zeigt folgende Tabelle:

	Nach Hautefeuille			Nach Levol	Nach Peligot	Nach Schnedermann	Nach Salviati
	1	2	3	4	5	6	7
Kieselsäure	61,6	60,39	60,66	60,5	67,7	65,2	67,3
Kali	21,0 (Kali und Natron)	5,70	21,92 (Kali und Natron)	22,0 (Kali und Natron)	5,5	2,1	5,3
Natron		11,31			7,1	8,2	7,0
Magnesia	—	0,08	—	—	—	4,5	—
Kalk	5,9	8,61	8,63	6,8	8,9	8,0	—
Thonerde	2,3	3,71	—	2,2	—	—	9,0
Eisenoxyd	4,2	2,50	4,90	3,7	3,5	6,5	3,4
Manganoxydul	—	0,21	—	—	—	—	—
Zinnoxyd	—	2,48	—	—	2,3	Spur	2,3
Metallisches Kupfer	—	—	—	—	3,9	—	4,0
Kupferoxydul	5,0	4,05	3,89	4,8	—	3,0	—
Bleioxyd	—	0,69	—	—	1,1	—	1,0
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	1,5	—

Die Ausscheidungen im Aventurin sind von Wöhler (D. **88**. 158) zuerst als metallisches Cu erkannt, später von Schnedermann (A. **45**. 134), Peligot (C. r. **22**. 547; J. pr. **38**. 329), Kersten (J. pr. **42**. 138; J. **1847** und **1848**. 1060). Hautefeuille und Pettenkofer (J. **1861**. 905) halten dieselben für Kupferoxydulsilikate. Gepulvertes Aventuringlas ist in siedender Kalilauge lösl.

Chromaventurin. Bei Zusatz grosser Mengen von Cr_2O_3 zur Glasmasse bilden sich Krystalle im Glase und es entsteht ein Produkt, welches mit dem venetianischen Aventurin Aehnlichkeit hat. Zur Herstellung schmilzt man 25 Thle. Sand, 100 Thle. Soda, 50 Thle. Calciumkarbonat und 40 Thle. Kaliumdichromat.

Chromaventurin ist härter als Fensterglas, die eingeschlossenen Krystalle haben Aehnlichkeit mit blätterigem Eisenglimmer. Wirft das Licht schön zurück und dient zur Herstellung billiger Schmuckgegenstände. Nach Ebell (D. **220**. 66) bleiben bei der Behandlung mit HFl die hexagonalen Krystalle von Cr_2O_3 zurück.

Irisglas zeigt an seiner Oberfläche Regenbogenfarben, die entstehen, wenn man das heisse Glas den Dämpfen aussetzt, die z. B. aus einer erhitzten Mischung von 2 Thln. Zinnsalz, 1 Thl. Baryumkarbonat und 0,5 Strontiumkarbonat, auch mit Zusatz von Kupfernitrat, sich entwickeln (Weiskopf, Bayr. K. u. Gew. Bl. **1876**. 287; W. J. **1876**. 659; **1877**. 496).

Frémy und Clémandot (D. **224**. 555) irisiren das Glas durch Behandeln desselben mit heissem H_2O und 15 % HCl unter Druck. M. N. Schmitt (D. **253**. 529; D.R.P. 26161) erhält einen Silberglanz durch Bestreichen der Gegenstände mit einer Lsg. von Aluminium in konz. HCl und späteres Erhitzen bei Luftabschluss.

Das sogen. Lüsterglas zeigt in auffallendem Lichte einen sehr schönen Metallglanz, Zsigmondy (D. **266**. 364) brennt zur Herstellung ein Silber- oder Kupfersalz mit Blei- oder Eisenlüster gemischt auf dem Glase ein.

Als farbgebende Materialien dienen in Lavendelöl oder Terpentinöl gelöste harzsaure Metallsalze (Resinate), z. B. zu Silberlüster Bleiresinat (1 Thl. Bleizucker und 3 Thle. Colophonium). Ausserdem wendet man Eisen-, Wismuth-, Silber-, Kupferresinat an (Muspratt **1891**. 1666).

Perlmutterglas. Wird durch Einschmelzen von Glimmerblättchen hergestellt (Raphael, W. J. **1878**. 576; Benoni, D. **226**. 440).

Marmor- oder Jaspisglas schmilzt man nach Weiskopf (D. **253**. 529) aus:

100	Thln.	Sand	3	Thle.	Glaubersalz
12	„	Kalk	4	„	Eisenoxyd
12	„	Pottasche	12	„	Graphit oder Holzkohle
36	„	Soda			

Zum Verzieren dieses Glases wendet man Schwefelsilber und Eisenocker oder Braunstein an.

Zur Herstellung des sogen. Atlasglases werden farbige Gläser in Formen an einzelnen Stellen ausgeblasen, mit klarem Krystallglas überzogen und dann auf der Oberfläche matt geätzt.

Gadebusch.

Mörtel.

Mörtel (Speise) ist die breiige Masse, welche zur Verbindung von Mauersteinen und zum Verputz verwendet wird. Man unterscheidet, je nachdem der Mörtel nur an der Luft oder auch unter H_2O erhärtet, Luft- und Wassermörtel (hydraulischer Mörtel, Cement).

Luftmörtel, gemeiner Mörtel, Kalkmörtel, ein Gemenge von Kalkbrei und Sand, welches an der Luft unter Bildung von $CaCO_3$ steinartig erhärtet. Zur Darstellung wird gebrannter Kalk mit H_2O zu einem dicken Breie gelöscht und mit Sand gemischt. Nur fetter Kalk, d. h. magnesia- und thonfreier Kalk liefert guten Mörtel. Ein Gehalt von 25 bis 30^0 MgO macht den Kalk unbrauchbar. Das Löschen geschieht in flachen Kästen (Kalkkasten) oder in grossen Gruben (Einsumpfen), deren Wände porös sein müssen, um das H_2O (welches Alkalien und andere lösl. Salze enthält) einsaugen zu können (Verhinderung von Auswitterungen). Man muss den Kalk sogleich mit dem dreifachen Gewicht H_2O übergiessen und erhält dann einen sehr fetten, speckigen Brei von Kalkhydrat. Der beigemischte Sand (Quarz-, Kalk-, Dolomitsand, Steinkohlenasche, Eisenhohofenschlacken) muss frei von Lehm, Thon und humusartigen Stoffen sein. Ob eckiges, kantiges Korn (scharfer Sand) vor rundem Korn den Vorzug verdient, ist mindestens fraglich. Von Bedeutung ist dagegen die Grösse des Korns. 1 Vol. steifer Kalkbrei verträgt 3 bis 4 Vol. Sand, magerer Kalk nur 1 bis 2 Vol. Sand. Für gewöhnliches Mauerwerk nimmt man auf 1 Thl. Weisskalk 4 Thle. Sand, für Putz und Bewurf 2 Thle., für glatte Oberflächen 1 Thl. Sand. Im Allgemeinen soll der Kalk im Mörtel nur eben ausreichen, die Oberfläche der Sandkörner zu überziehen.

Erhärten des Mörtels. (Siehe Vogel, D. **147**. 190; Bauer, D. **150**. 62; **152**. 366; Harms, Ch. C. **1859**. 212; W. J. **1859**. 231; Latzko, Ch. C. **1859**. 818; Wallace, D. **187**. 372; Wolters, D. **196**. 343; Schott, D. **202**. 52, 355; **209**. 30; Mothes, Töpfer- und Ziegelzeitg. **1884**. 206.) Der frische Mörtel verwandelt sich nach einigen Tagen durch Austrocknen und vielleicht auch durch das Auskrystallisiren von Kalkhydrat beim Austrocknen, welches die Sandkörner

verkittet, in eine feste Masse, die jedoch zuerst noch sehr weich und zerreiblich ist (Anziehen, Binden, Abbinden, Gestehen) und erst später steinhart wird. Dies Erhärten beruht auf der Karbonatbildung. Beim Trocknen an der Luft wird vom Mörtel CO_2 angezogen und dafür eine äquivalente Menge H_2O aus dem Kalkhydrat abgeschieden. Nach Wolters nimmt Mörtel mit vollem Wassergehalt nur Spuren von CO_2 auf; die Karbonatbildung ist ganz wesentlich vom Wassergehalt des Mörtels (viel weniger von dem Gehalt der Luft an CO_2) abhängig und erfolgt am schnellsten bei 1 % H_2O im Mörtel. Scharf getrockneter Mörtel nimmt keine trockene CO_2 auf und erhärtet nicht; in feuchter Luft absorbirt er aber sehr energisch H_2O und CO_2. Der Sand befördert die Aufnahme der CO_2, indem er die Masse durchdringlicher macht, indess erschwert eine auf dem Mörtel sich bildende Haut von $CaCO_3$ die Aufnahme von CO_2. Die Erhärtung durch CO_2 erfolgt nur nach dem Anziehen, sobald die Mörteltheilchen sich hinreichend genähert haben. Der Druck durch die Mauersteine begünstigt die Erhärtung. Im Laufe der Jahre geht der amorphe kohlensaure Kalk in kryst. über, wodurch seine Bindekraft vermehrt wird.

Nach Petzholdt (J. pr. [1] **16**. 96) ist die SiO_2, auch unaufgeschlossene, im Stande, bei genügender Feuchtigkeit, feiner Vertheilung und längerer Zeit in Berührung mit Aetzkalk eine Silikatbildung herbeizuführen. Petzholdt fand in 300 Jahre altem Dresdener Mörtel 6,2 % lösl. SiO_2. Indess erlangt der Mörtel auch bei Anwendung von Kalksand (Sand aus kohlensaurem Kalk) volle Härte. Nach Winkler (D. **154**. 58) rührt die aufgeschlossene SiO_2 in alten Mörteln von einem Thongehalt des Kalkes her. Auch kann an der Berührungsfläche zwischen Mörtel und Ziegelstein Kalksilikatbildung stattfinden. Jedenfalls ist zur Silikatbildung mehr als ein Jahrhundert nöthig. Siehe Analysen bei Muspratt, Techn. Chemie 1888, Bd. II, 305. Nach Mothes (W. J. **1884**. 716) zeigt frischer und alter Mörtel folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Alter des Mörtels in Jahren									
	frisch	1	30	100	200	300	600	1300	1800	2000
$CaCO_3$	1,5—3,2	9—10	13	13,4	8—13	14	13,6	10,0	6—7	5
$Ca(OH)_2$	11,3—8,6	4—5,5	2	1,4	0,4—1,0	0,7	0,4	—	—	—
CaO an SiO_2 gebunden	—	—	0,15	0,3	0,6—1,2	2,2	2,7	9,0	14—16	20
Lösl. SiO_2	—	—	0,35	0,5	1—2	3,5	3,3	2,5	1—1,5	—
Fe_2O_3 u. Al_2O_3 (lösl.)	0,6—1,2	0,90—1,2	1,10	0,6	0,4—0,6	0,5	0,7	2,0	2	4
Thon	0,1—0,8	0,95—1,0	0,55	0,7	0,1—0,6	0,7	0,3			
Sand, Gips, MgO etc.	85,5—86,2	82—84	82,83	81,8	81,4—88	78,5	79	75,5	75	70

Als Luftmörtel benutzt man auch gebrannten Gips, der nach dem Anrühren mit H_2O lediglich durch Aufnahme von H_2O und Kryst. erstarrt. Dem Gips wird auch Sand beigemischt und oft benutzt man Gips als Zusatz zu gewöhnlichem Kalkmörtel. Scott'scher Selenitmörtel wird aus magerem Kalk hergestellt, dem man vor dem Löschen Gips zusetzt. Nach Schott (l. c.) wird der Gips von dem Kalk durch Flächenanziehung aufgenommen und dies geschieht am besten, wenn

sich der Kalk langsam löscht. Vollständige Erhärtung erfolgt auch hier erst durch Aufnahme von CO_2.

Wassermörtel, hydraulischer, Cementmörtel. Unter Cement verstand man ursprünglich Substanzen, welche mit gewöhnlichem Kalkmörtel einen unter H_2O erhärtenden (hydraulischen) Mörtel gaben, wie Puzzolanerde, Trass etc. Später nannte man Cement jeden unter H_2O erhärtenden Mörtel, auch wurden die verschiedensten Spezialnamen oft für eine und dieselbe Substanz angewandt.

Jetzt unterscheidet man nach der „Vereinbarung einheitlicher Prüfungsweisen für Bau- und Konstruktionsmaterialien“ (Münchener Konferenz, 21. bis 23. Dezember 1885):

Hydraulische Kalke: Erzeugnisse, welche durch Brennen von mehr oder weniger thon- (SiO_2-) haltigen Kalken gewonnen werden und mit H_2O benetzt, sich ganz oder theilweise zu Pulver löschen.

Romancemente: Erzeugnisse, welche aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und sich bei Netzung mit H_2O nicht löschen, sondern durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden müssen.

Portlandcemente: Erzeugnisse, welche aus Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen von thon- und kalkhaltigen Stoffen durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden, 1 Gew.-Thl. Hydraulifactoren (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) auf 1,8 bis 2,2 Gew.-Thle. Kalk enthalten und in der Regel ein SG. von mehr als 3 besitzen. Ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2 % ist zulässig.

Hydraulische Zuschläge: natürliche oder künstliche Stoffe, welche nicht selbständig, sondern in Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, Hohofenschlacken, gebrannte Thone etc. und Trass.

Puzzolanerdecemente: Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung pulverförmiger Kalkhydrate mit staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen gewonnen werden.

Gemischte Cemente: Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen gewonnen werden.

Hydraulische Kalke und Romancement. Smeaton entdeckte im 18. Jahrhundert (Schafhäutl, D. **122.** 186; Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien, Braunschweig 1884), dass alle Kalke, welche bei Behandlung mit Säure einen unlösl. thonigen Rückstand hinterlassen, nach dem Brennen unter H_2O erhärten. Parker erhielt 1796 ein Patent auf einen Wassermörtel, den er aus Kalknieren im London clay herstellte und Romancement nannte. Diese Kalknieren finden sich in England auch am Kanal, auf der Insel Sheppey, in Yorkshire, ferner bei Boulogne, bei Nürnberg, Culmbach, Arkona etc. Fuchs (Erdmann's Journ. 6. 1, 132) gab die ersten

wissenschaftlichen Untersuchungen über den Cement und lehrte die Verwendung von Mergeln (thonhaltigen Kalksteinen) im bayrischen Hochgebirge, in Tirol etc. Auch Kalke des Jura, Lias, Keuper, des Muschelkalks und Wiesenmergel werden auf Romancement verarbeitet.

Die Kalknieren enthalten 23 bis 26 % Thon, z. B. (I nach Schafhäutl, II nach H. Mayer):

		I	II
in HCl lösl.	Kohlensauren Kalk	67,12	66,99
	Kohlensaure Magnesia	1,33	1,67
	Kohlensaures Eisenoxydul	5,50	6,95
	Kohlensaures Manganoxydul	1,55	—
	Thonerde	0,41 = 75,91	0,39 = 76,00
in HCl unlösl.	Kieselerde	16,51	16,89
	Thonerde	4,20	4,32
	Eisenoxyd	1,03	1,72
	Manganoxyd	0,61	—
	Magnesia	0,41	0,37
	Kalk	—	Spur
	Kali, Spuren von Natron	0,88 = 23,64	— = 23,30

Die Mergel enthalten ausser $CaCO_3$ noch $MgCO_3$, $FeCO_3$, Mn_2O_3, Glimmerschuppen. Der in HCl unlösl. Theil, der „Thon“, besteht häufig vorwaltend aus SiO_2. Den besten Cement liefern Mergel mit 20 bis 25 % Thon, doch sind auch Mergel verwendbar, die weniger oder mehr Thon enthalten. Der Thon wirkt am günstigsten, wenn er aus Silikaten von Al, Fe, K, Na besteht und möglichst wenig groben Sand enthält. Die dichtesten und festesten Mergel liefern auch den dichtesten und festesten Cement.

Beim Brennen (in Schachtöfen mit Steinkohle oder Koaks) muss die CO_2 vollständig oder nahezu vollständig ausgetrieben werden, ohne dass das Material sintert. Material mit viel freier SiO_2 fordert gelindere, aber anhaltende Hitze, solches mit vorwiegenden Silikaten schärfere Hitze von kürzerer Dauer. Mergel werden um so schwächer gebrannt, je mehr Silikate sie enthalten. Das beim Brennen gebildete CaO wirkt aufschliessend auf den Thon und es entsteht ein unter Abscheidung von gallertiger SiO_2 in HCl lösl. Silikat. Der Process muss aber so geleitet werden, dass das gebildete Silikat unter H_2O noch CaO aufnimmt, um ein sehr basisches, wasserhaltiges Kalksilikat zu bilden. Wird zu stark gebrannt, so entstehen im Ofen basische Silikate, die unter H_2O nicht mehr CaO aufnehmen, der Cement erhärtet nicht. Die Tabelle auf der folgenden Seite zeigt (Feichtinger l. c.) die Zusammensetzung bayrischer Mergel und der aus denselben gebrannten Cemente. Die SiO_2 war in letzteren zum grössten Theil lösl., doch ist alle SiO_2 zusammen bestimmt.

Mergel.

		I	II	III	IV	V
in HCl lösl.	Kohlensaurer Kalk	55,87	59,33	68,02	61,08	73,11
	Kohlensaure Magnesia	0,60	0,88	1,60	1,08	2,13
	Kohlensaures Manganoxydul	Spuren	—	—	0,40	Spuren
	Eisenoxyd	5,03	6,93	2,61	4,95	2,24
	Thonerde	1,16	4,07	5,13	2,83	1,06
	Phosphorsäure	—	—	Spuren	Spuren	0,44
	Schwefelsaurer Kalk	0,74	1,02	1,08	0,26	0,82
	Wasser	1,04	4,12	6,12	2,28	1,06
in HCl unlösl.	Kalk	0,70	—	—	—	0,84
	Eisenoxyd	2,04	1,10	1,30	1,36	2,30
	Thonerde	2,60	1,63	1,04	0,80	2,88
	Kieselsäure	29,19	20,14	12,70	24,05	12,10
	Kali	0,35	0,28	0,24	0,35	0,36
	Natron	0,50	0,46	0,62	0,50	0,53
		99,82	99,36	99,46	99,87	99,94

Cemente.

		I	II	III	IV	V
in HCl lösl.	Kalk	44,96	46,07	52,46	47,53	50,40
	Magnesia	1,52	0,90	0,50	2,04	1,24
	Manganoxyd	Spur	—	—	0,56	Spur
	Eisenoxyd	5,83	5,00	8,07	7,34	8,64
	Thonerde	6,43	7,13	7,43	4,15	4,71
	Kohlensäure	4,52	1,38	2,25	5,58	4.61
	Phosphorsäure	—	Spuren	Spuren	Spuren	0,52
	Schwefelsäure	1,20	1,96	1,30	0,40	1,10
	Kali	0,45	0,25	0,30	0,48	0,50
	Natron	0,64	0,56	0,78	0,60	0,73
in HCl unlösl.	Eisenoxyd	0.40	0,58	0,28	0,80	Spuren
	Thonerde	0,74	0,36	0,83	0,60	0,70
	Kieselsäure	32,60	34,07	25,21	28,56	25,29
	Wasser	0,72	1,47	0,68	1,20	1,38
		100,01	99,75	100,09	99,84	99,72

Ob sich die Cemente mit H_2O, ähnlich wie gewöhnlicher Kalk, nur langsam löschen und einen Brei liefern (hydraulischer Kalk), hängt von der Art der Vertheilung des Thons ab. Ist letzterer in dem Gestein sehr gleichmässig vertheilt, so muss der Cement vor der Benutzung gemahlen werden (Romancement). Die hydraulischen Kalke und Romancemente sind hell- bis dunkelgelb und rothbraun, SG. 2,55 bis 3,00. Ihre Zusammensetzung schwankt bedeutend mehr als bei dem dichteren Portlandcement; sie enthalten stets noch eine gewisse Menge Aetzkalk, erwärmen sich frisch gebrannt mit H_2O viel stärker als Port-

landcement, um 50° und mehr, nehmen begieriger CO_2 und H_2O aus der Luft auf und erhärten auch schneller unter H_2O. In dieser Beziehung ist indess ihr Verhalten sehr verschieden, wie sie auch sehr verschiedene Festigkeit erreichen.

Cement aus dolomitischen Kalken. Wird dolomitischer Kalk bei etwa 400° gebrannt, so dass nur $MgCO_3$ nicht $CaCO_3$ zersetzt wird, so erhärtet er nach dem Brennen unter H_2O (Deville, D. **179**. 309; Hauenschild, Notizbl. d. V. für Fabr. von Ziegeln **1873**. 280). Bei höherer T. gebrannt, quillt die Masse mit H_2O auf und es erfolgt keine Erhärtung. Je weniger SiO_2 und Al_2O_3 das Gestein enthält, um so weniger $CaCO_3$ darf beim Brennen zersetzt werden, bei reichem Gehalt an Thon darf stärker gebrannt werden, da sich alsdann Kalksilikate bilden (Michaelis, die hydraul. Mörtel. Leipzig 1869). Gätschenberger (D. **192**. 421) fand, dass aus einem dolomitischen Mergel beim Brennen unter 400° guter Cement erhalten wurde, bei stärkerem Brennen wurde der Cement rissig, bei Sintertemperatur aber entstand ein durch Silikatbildung erhärtender Cement, der dem ersteren durch rasches und vorzügliches Erhärten überlegen war. Der Cement aus diesem Gestein enthielt:

Kalk	44,22	Manganoxydul . . .	2,33
Magnesia	17,77	Kali und Natron . .	4,72
Eisenoxyd	3,07	Kieselsäure	22,14
Thonerde	3,75		

Bender (D. **198**. 504) untersuchte einen dolomitischen Mergel, welcher enthielt:

in HCl lösl.		in HCl unlösl.	
Kohlensauren Kalk	57,67	Kieselsäure . . .	13,60
Kohlensaure Magnesia . . .	19,24	Thonerde, Eisenoxyd . . .	4,21
Kohlensaures Eisenoxydul .	1,39		
Kohlensaures Manganoxydul .	1,11	Phosphorsäure . .	0,12
Thonerde	0,25	Kalk	0,26
Phosphorsäure	0,31	Magnesia	0,40
Wasser	1,12	Rest	1,74

Er erhielt weder bei schwachem, noch bei starkem Brennen bis zur Sinterung einen kräftig erhärtenden Cement. In Oberkammerloh bei Tegernsee erhält man nach Feichtinger vorzüglichen Romancement aus Mergel, der in den einzelnen Schichten folgende Zusammensetzung besitzt:

in HCl lösl.	Kohlensaurer Kalk	45,31	48,64	46,59	46,28
	Kohlensaure Magnesia . .	25,44	24,30	26,37	27,30
	Eisenoxyd	1,24	1,63	1,41	1,12
	Thonerde	0,94	1,28	1,10	0,74
	Wasser	2,89	4,26	1,47	1,31
in HCl unlösl.	Kieselsäure	20,52	16,87	19,74	20,39
	Thonerde	2,97	2,48	2,79	2,47
	Eisenoxyd	0,60	0,43	0,55	0,46
		99,91	99,89	100,02	100,07

Portlandcement. Aspdin stellte 1824 zuerst Cement aus Kalkstein und Thon dar, indem er die Mischung brannte, bis alle CO_2 entwichen war und das Produkt pulverte. Schon vor Aspdin hat man auf ähnliche Weise in Frankreich und England Cement bereitet; er aber ermittelte das richtige Mischungsverhältniss und die geeignete T. Paslay gab 1826 den Anstoss zur Entwicklung der englischen Cementindustrie und 1850 wurde zuerst Portlandcement in Deutschland von Gieron bei Stettin und 1852 von Bleibtreu auf Wollin hergestellt.

Man benutzt zur Herstellung von Portlandcement leicht zertheilbaren Kalk wie Mergelerde, Kreide, tuffartigen oder mulmigen Süsswasserkalk (Wiesenkalk). Diese Kalksteine müssen gemahlen, sand- und feuersteinhaltige Kalke müssen geschlämmt werden. Etwaiger Thongehalt des Kalkes ist in Rechnung zu stellen. Aus magnesiahaltigen Kalken, bei denen sich der Thonzusatz lediglich nach dem Kalkgehalt berechnet, da die Magnesia nicht als Ersatz des Kalkes in Betracht kommt, erhält man stets geringwerthigere Cemente als aus reinem Kalk (Erdmenger, D. **209**. 286; **211**. 13; Frühling, Notizbl. **1875**. 83). Allain (Notizbl. **1870**. 79) will einen Barytcement hergestellt haben, der härter sei als irgend ein anderer, nach Aaron (Notizbl. **1872**. 293) ist der Barytcement allenfalls als Luftmörtel, nicht aber als Wassermörtel verwendbar. Der mit dem Kalk zu mischende Thon soll möglichst wenig Sand, aber viel mehr SiO_2 als die eigentlichen Kaoline enthalten. Meist kommen leicht schmelzbare Thone mit erheblichem Gehalt von Fe_2O_3 und Alkalien zur Anwendung. Auch MgO erhöht nach Frühling (Notizbl. **1875**. 83) die Schmelzbarkeit, doch wirken mehr als 4 % ungünstig. Erprobte Thone enthielten (CO_2- und H_2O-frei):

Kieselsäure . . .	60,06	59,25	60,00	62,48	68,45
Thonerde	17,79	23,12	22,22	20,00	11,64
Eisenoxyd	7,08	8,53	8,99	7,33	14,80
Kalk	9,92	—	4,18	6,30	0,75
Magnesia	1,89	2,80	1,60	1,16	—
Kali	2,50	1,87	1,49	1,74	1,90
Natron	0,73	1,60	0,72	0,37	2,10
Gips	0,60	2,73	0,89	0,60	—

Statt Thon wird auch Mergel, statt Kalk Kalkmergel benutzt, Dorn (Der Liasschiefer, Tübingen 1877) empfahl bituminösen Liasschiefer, Frühling (Notizbl. **1870**. 180) bituminöse Schiefer und Stückkalke. Diabas und Diorit (Balling, Ch. C. **1871**. 602; Erdmenger, W. J. **1880**. 506) befördern sehr stark das leichte Sintern und Schmelzen. Ebenso wirkt Flussspath (Erdmenger, Thonindustrie-Ztg. **1882**. 27, 65), nur dass er auch das Zerfallen befördert und die Masse mürber macht; Er eignet sich besonders für mangelhaft sich aufschliessende Rohmasse und bei nicht mehr als 2 % beeinträchtigt er, abgesehen von einer Verfärbung, die Qualität nicht. Na_2CO_3 bringt bei 0,5 % die Masse leichter zum Sintern und giebt besseren Brand, die Einwirkung der Koaksschlacke wird verhindert und der Cement hält besser das zur Erhärtung nöthige H_2O zurück. Die Qualität des Cements wird im Uebrigen durch Na_2CO_3 nicht beeinflusst (Erdmenger, D. **218**. 503).

In Tirol, Oberbayern, bei Salzburg verarbeitet man Mergel, welche ohne jeden Zusatz bis zur Sinterung gebrannt guten Cement liefern. Derartiger Mergel von Perlmoos enthält nach Feichtinger (D. **174**. 433):

in HCl lösl.		in HCl unlösl.	
Kohlensauren Kalk	70,64	Kieselsäure	15,92
Kohlensaure Magnesia	1,02	Thonerde	3,08
Eisenoxyd	2,58	Eisenoxyd	1,40
Thonerde	2,86	Kali	0,55
Gips	0,34	Natron	0,82 = 21,77
Wasser u. organ. Substanz	0,79 = 78,23		

Die Rohmaterialien zur Cementfabrikation werden aufs Innigste gemischt und zwar als Pulver (trockenes Verfahren), nach dem Schlämmen des einen Bestandtheiles als Brei mit dem trocknen Pulver des andern (halbnasses Verfahren) oder nach dem Schlämmen von Thon und Kalk in Form von Schlamm. Nach Michaelis (l. c. 215) müssen Thon und Kalk in solchem Verhältniss angewandt werden, dass der Cement auf 80 Aeq. SiO_2 210 bis 230 Aeq. CaO und 15 bis 25 Aeq. Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthält, werden SiO_2 und die Sesquioxyde (als Säuren) dem CaO gegenübergestellt, so ergeben sich als Grenzwerthe:

100 (SiO_2, R_2O_3) 200 CaO und 100 (SiO_2, R_2O_3) 240 CaO.

Unter 200 CaO tritt Zerfallen, über 240 Treiben ein, es empfiehlt sich, nicht unter 220 CaO zu gehen und man darf um so mehr CaO (bis 240) anwenden, je inniger die Mischung ist. Der Formel 100 (SiO_2, R_2O_3) 220 CaO entspricht die Zusammensetzung:

CaO 60,14, SiO_2 24,46, Al_2O_3 6,59, Fe_2O_3 2,92, Alkali, Rest.

Ganz reiner CaO_3 (der 56 CaO liefert) fordert auf 1 Ctr. rund 15 kg Thon. Abgesehen von den Verunreinigungen, welche dies Verhältniss abändern, erhöht man den CaO-Gehalt, um schweren, langsam, aber vorzüglich erhärtenden Cement zu erhalten, oder den Thongehalt, um prompteres Binden zu erzielen.

Aus dem auf die angedeutete Weise hergestellten, innigen Gemisch der Rohmaterialien werden möglichst dichte Ziegel geformt, die man trocknet und in Schachtöfen, auch in Ringöfen brennt. Zum Brennen ist helle Weissglut (etwa 2000°) erforderlich, deren Intensität man nach der Farbenveränderung des Cements beurtheilt. Bei dunkler Rothglut entsteht CaO, der aufschliessend auf den Thon wirkt und Silikat bildet, bei heller Rothglut ist die Masse in HCl völlig lösl. geworden, sie erhitzt sich aber noch stark mit H_2O und erhärtet nur schwach. Bei steigender T. wird CaO mehr und mehr von den Silikaten gebunden, die Erhitzung mit H_2O schwindet und die Erhärtungsfähigkeit wächst. Bei Weissglut entsteht eine gesinterte, mehr oder weniger poröse, ziemlich feste, durch Eisenoxydkalk graugrüne Masse, der fertige Cement. Bei noch höherer T. wird der Cement blaugrau, es entsteht Ferrosilikat, zuletzt verschwindet Fe_2O_3 vollständig, die Masse schmilzt, wird obsidianartig und durch Ferrosilikat grünschwarz.

Bisweilen zerfällt der Cement bei Beginn des Brandes und beim Abkühlen zu Pulver, welches mit H_2O schlecht oder kaum noch er-

härtet. Dies geschieht nach Michaelis (J. pr. **100**. 265), wenn zu wenig CaO vorhanden ist, um Fe_2O_3 und Al_2O_3 vor der theilweisen Verbindung mit SiO_2 zu bewahren. Es entsteht dann eine Verbindung, die beim Abkühlen zerfällt. Nach Erdmenger (Thonindustrie-Ztg. **1881**. 51) zerfällt der Cement bei zu scharfem Zug im Ofen oder bei Anwendung von aschenreichem Koaks, da die Asche auf CaO wie Thon einwirkt. Frühling (Notizbl. **1875**. 84) sucht die Ursache des Zerfallens in zu langsamem Brennen. Nach Le Chatelier (C. r. **94**. 867; Thonindustrie-Ztg. **1882**. 203) erweicht das Silikat $2CaO . SiO_2$ bei zu hoher T. und bildet eine etwas durchscheinende Masse, die bald kryst. wird und dann zu Pulver zerfällt. Nach Schott enthält zerfallener Cement oft über 30 % $CaCO_3$ und eine entsprechende Menge freier, in KOH lösl. SiO_2.

Der fertige Cement wird sehr fein gewaschen und gesiebt.

Eigenschaften. Portlandcement ist hell- bis dunkelgrau, mit einem Strich ins Blaue oder Grüne. Nach Pettenkofer (D. **113**. 367) sind die kleinsten Theile blättrig oder schiefrig, so dass sie sich sehr dicht aneinander lagern können. Erdmenger, Thonindustrie-Ztg. **1880**. 366) fand nur rundliche Körner mit drüsenförmig löchriger Oberfläche, trachytartig zerrissen. Le Chatelier (C. r. **94**. 876) unterschied unter dem Polarisationsmikroskop Tricalciumaluminat $Al_2O_3 . 3CaO$, als Hauptbestandtheil Kalkperidot Ca_2SiO_4, vielleicht der einzig wirksame Bestandtheil des Cements, ferner Calciumferrialuminat $2(AlFe)_2O_3 . 3CaO$, der am leichtesten schmelzbare Bestandtheil, und Mg-Verbindungen.

SG. 3,2 (Michaelis l. c., Pettenkofer, D. **113**. 367), 2,99 bis 3,08 (Seger und Aron, D. **225**. 568), 3,11 bis 3,23, im Mittel 3,123 (Schumann, Thonindustrie-Ztg. **1883**. 236). Nach Erdmenger (D. **227**. 410) steigt SG. bis zum garen Zustand des Cements und sinkt wieder bei höherer T. Portlandcement ist also dichter als Romancement, giebt deshalb auch dichteren, festeren Mörtel und absorbirt weniger begierig H_2O und CO_2.

Zusammensetzung des Portlandcements.

	Englischer Portlandcement				Amöneburg	Bonn	Kufstein	Lüneburg
Kalk	54,11	54,40	57,0	56,68	58,03	57,18	55,78	62,02
Magnesia	0,75	0,86	2,5	0,57	2,39	1,32	1,62	1,13
Thonerde	7,75	7,73	6,5	7,74	11,30	9,20	8,90	6,52
Eisenoxyd	5,30	5,50	4,5	3,70	3,36	5,12	6,05	2,82
Kali	1,10	0,86	1,0	0,63	0,72	0,58	0,75	0,57
Natron	1,66	1,78	0,2			0,70	1,06	1,70
Kieselsäure	22,23	23,72	15,9	22,74	21,11	23,36	22,53	22,58
Phosphorsäure	0,75	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	1,00	1,12	—	—	—	0,64	1,85	1,15
Gips	—	—	—	1,66	0,51	—	—	—
Kohlensäure	2,15	2,80	2,6	3,50	0,83	1,90	1,46	1,51
Unlösliches	2,20	—	9,4	0,53	0,49	—	—	—
Wasser	1,00	0,96	0,4	1,90	0,54	—	—	—

Auf wasser- und kohlensäurefreien Zustand berechnet:

	Englischer Cement	Stettiner		Stern-Cement	Wildauer		Französ. Cement		
Kalk	59,06	62,81	61,74	61,64	61,91	60,33	60,90	62,62	61,45
Magnesia	0,82	1,14	2,24	—	1,15	0,23	—	—	—
Kieselsäure	24,07	23,22	25,63	23,00	24,19	25,96	25,40	25,45	25,13
Thonerde	6,92	5,27	6,17	6,17	7,66	7,04	14,00	7,38	9,44
Eisenoxyd	3,41	2,00	0,45	2,13	2,54	2,46		4,55	2,36
Kali	0,73	1,27	0,60	—	0,77	0,94	—	—	—
Natron	0,87		0,40	—	0,46	0,30	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	2,85	1,30	1,64	—	—	1,52	—	—	1,22
Thon und Sand	1,47	2,54	1,13	—	1,32	1,04	—	—	—

Cement enthält auch Sulfide, Sulfate, Unterschwefligsäure- und Unterschwefelsäuresalze (Kämmerer, Notizbl. **1877**. 304; **1878**. 343; vergl. Erdmenger, D. **230**. 72; Schott, Notizbl. **1878**. 111).

Als mittlere Zusammensetzung gibt Michaelis (l. c.) an:

Kalk	60,05	Magnesia	1,17
Kieselsäure	24,31	Kali	0,80
Thonerde	7,50	Natron	0,74
Eisenoxyd	3,34	Gips	1,82

Bei 12 an der Kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien in Berlin untersuchten deutschen Portlandcementen (Mitth. aus d. Kgl. Versuchsanstalten 1883) lag die Zusammensetzung zwischen folgenden Grenzen (a). Candlot (Etudes pratiques sur le ciment de Portland, Paris 1886) giebt als äusserste Grenzen für französische und ausländische Portlandcemente an (b):

	a	b
Kalk	61,26—64,41	58 —67
Kieselsäure	19,80—25,37	26 —20
Thonerde	4,31— 8,29	5 —10
Eisenoxyd	2,47— 3,96	2 — 6
Magnesia	0,47— 2,23	0,5— 3
Alkalien	0,80— 2,27	—
Schwefelsäure	0,41— 1,70	0,5— 2
Unaufgeschlossen	0,35— 1,38	—
Glühverlust	0,66— 1,51	—

Von allen Cementen besitzt Portlandcement die grösste Bindekraft und Festigkeit. Mit H_2O zu dickem Brei angerührt, bindet er je nach seiner Zusammensetzung und der T., bei welcher er gebrannt wurde, mehr oder minder schnell und erlangt mit der Zeit grosse Festigkeit. Als langsam bindend sind Cemente zu bezeichnen, die in Stunden oder in längerer Zeit abbinden. Bei manchen Cementen erfolgt das Abbinden schon in 5 bis 10 Minuten. Höherer Kalkgehalt gibt bei geeignetem Brande schweren, dichten, langsam erhärtenden Cement, während hoher Thongehalt schnelles Binden veranlasst. Hohe T. des H_2O beschleunigt das Abbinden. Langsam bindender Cement

darf sich während des Abbindens nicht wesentlich erwärmen, rasch bindende zeigen eine merkliche Temperaturerhöhung. Der Cement darf beim Abbinden sein Volumen so gut wie absolut nicht verändern, er darf nicht „treiben“. Ein unter H_2O erhärtender Kuchen darf sich nicht verkrümmen und keine Kantenrisse bekommen. Beim Treiben erfolgt Zerklüftung des Cements unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhangs, was zu gänzlichem Zerfallen des Cements führen kann.

Beim Lagern in trockner Luft gewinnt Cement an Bindekraft, er wird feiner, bindet langsamer ab und wird volumenbeständiger. Die Verzögerung des Abbindens erklärt sich nach Schumann (Notizbl. **1878**. 159) dadurch, dass sich beim Lagern jedes einzelne Cementtheilchen mit einer dünnen Schicht von Hydratverbindungen resp. von $CaCO_3$ bedeckt, welche das Eindringen von H_2O beim Anmachen auf eine gewisse Zeit verhindert. Nach Erdmenger (Thonindustrie-Ztg. **1880**. 105) können Cemente, die ganz frisch langsam binden, durch Lagerung schneller bindend werden. Er fand (D. **215**. 538; **216**. 63), dass frischer Cement frei ist von CO_2, beim Lagern aber CO_2 anzieht (bis 2,2% in 8 Monaten). Dabei verbessert er sich bis zu einer bestimmten Grenze. Frischer Cement hatte SG. 3,2, nach Aufnahme von 2,2% CO_2 2,96. Die Verbesserung ist ein rein innerlicher Molekularvorgang; der im Innern eines Fasses befindliche Cement gewinnt durch Lagerung mehr als der oben aufliegende, welcher CO_2 absorbirt und dadurch langsamer bindend wird (Thonindustrie-Ztg. **1878**. 35). CO_2 stumpft auch die Erwärmungsfähigkeit des Cements beim Anmachen mit H_2O ab. Diese Abstumpfung wird schneller als durch Lagern erreicht, wenn man CO_2 abgebende Salze wie Bikarbonate oder wenig H_2O beimischt. Das Abstumpfen durch CO_2 gibt höheren Festigkeitsgrad als das Abstumpfen durch H_2O. Das Maximum der Festigkeit erreicht Cement, wenn SG. von 3,20 auf 3,12 herabgegangen und 0,8% CO_2 aufgenommen sind. Bei längerem Lagern tritt Verschlechterung ein. Beim Lagern erfolgt eine Kontraktion des Cements (während er spezifisch leichter wird), und wenn diese ihr Maximum erreicht, so besitzt der Cement auch seine grösste Festigkeit. Einige Zeit darauf beginnt ein Wachsen des Volumens und nun wird der Cement, wenn auch vor Feuchtigkeit und CO_2 geschützt, träge im Abbinden und erhärtet langsamer. Wenn SG. des gelagerten Cements unter 3,1 herabgegangen ist, kann es durch starkes Ausglühen wieder auf 3,2 bis 3,23 gebracht werden. Nach Heintzel (D. **228**. 277) färbt sich Cement am Licht gelb durch Oxydation der Eisenverbindungen. Gleichzeitig nehmen Bindezeit und Festigkeit ab (?).

Dem fertigen Cement wird Na_2CO_3 zugesetzt, um ihn langsamer bindend zu machen; Na_2CO_3 wirkt wie CO_2, bewirkt aber keine Vergrösserung der Kontraktion, auch befähigt es den Cement, das zur Erhärtung erforderliche Wasser zurückzuhalten. Zu schwach gebranntem Cement gibt man einen Zusatz von ungebranntem Gips, der hier nach Schott (Notizbl. **1878**. 107) wie beim gebrannten Kalk wirkt. Er veranlasst langsameres Abbinden und ersetzt mithin das Ablagern. Auf bereits abgelagerten Cement wirkt Gips schädlich. Nach Dyckerhoff (Notizbl. **1878**. 112) macht Gips auch scharf gebrannten, rasch bindenden Cement langsamer bindend, veranlasst aber eine stärkere Aus-

dehnung des Cements während des Erhärtens. Nach Erdmenger (Thonind.-Ztg. **1878**. 55; D. **230**. 71) liegt die Grenze des Gipszusatzes bei 2%, grösserer Zusatz vermindert die Festigkeit und führt zu Zerklüftung des Cements. Nach Tomei (Notizbl. **1879**. 162) beschleunigen die Sulfate der Alkalimatelle das Abbinden, alle übrigen Sulfate, auch Alaun, verzögern sie. Leicht gebrannte MgO erhält nach Erdmenger (D.R.P. 26130) Cement mit höherem Sandzusatz noch bindefähig, macht ihn widerstandsfähiger gegen Seewasser und verhindert die Bildung von Haarrissen an der Luft. Je magerer der Mörtel gehalten wird, um so mehr MgO (bis 30%) darf man beimischen. Ein Zusatz von Schlackenmehl, gemahlenem Trass, Thonschiefer, Kalkstein zum Cement bewirkt keine Verbesserung, ist vielmehr einem Zusatz von Sand gleich zu achten und jedenfalls zu verwerfen.

Erhärtungsprozess. Bald nach dem Anmachen des Cements mit H_2O erfolgt das Anziehen oder Abbinden desselben, er erlangt so viel Zusammenhang, dass er in H_2O nicht mehr zerfällt. Das H_2O, in welchem er liegt, wird alkalisch, enthält CaO, Alkalien, SiO_2 in Lsg. und überzieht sich mit einer Haut von $CaCO_3$. Die Härte des abgebundenen Cements nimmt an der Luft und unter H_2O allmählich zu und der Cement enthält dann chemisch gebundenes H_2O und CO_2. Nach Feichtinger band Cement gleich nach dem Anmachen 0,99, nach 4 Stunden 1,41, nach 20 Stunden 2,29, nach 24 Tagen 10,40, nach 35 Tagen 11,43, nach 56 Tagen 11,60 H_2O. Ein und derselbe Cement kann nach Winkler verschiedene Mengen H_2O binden; er fand in einer Probe 12,1, bei einer andern 20,3% H_2O. Soll der Cement völlig erhärten, so muss er während des ganzen Verlaufs des Erhärtungsprozesses hinreichend feucht erhalten werden. Trocknet er in den ersten Wochen zu stark aus, so erlangt er nicht die volle Festigkeit. Im Sommer bindet Cement rascher als im Winter, er wird aber bei niederer T. fester. Frost unmittelbar nach der Verarbeitung hindert die Erhärtung wesentlich. Nach Erdmenger (Thonind.-Ztg. **1878**. 46) erlangt Cement in lauwarmem H_2O grössere Festigkeit als in heissem oder kaltem. Nach Michaelis erhärtet Cement mit kochend heissem H_2O nicht schneller und erlangt weit geringere Festigkeit. Hartes H_2O verlangsamt das Abbinden und erhöht die Festigkeit (Heintzel, Notizbl. **1878**. 225; Michaelis D. **230**. 141). In Meerwasser bindet Cement etwas langsamer ab, als in süssem H_2O, und manche Cemente werden durch Meerwasser zerstört, indem die Mg-Salze dem Cement CaO entziehen. Vicat (C. r. **46**. 190), Malaguti und Durocher (C. r. **39**. 183), Rivot und Chatony (D. **143**. 352) schreiben den im Meerwasser enthaltenen Gasen (CO_2, H_2S) die Beschädigungen der Wasserbauten zu.

Langsam bindender Cement erwärmt sich mit H_2O sehr wenig, schnell bindender, sehr fein gemahlener, frischer Cement am stärksten (um 9 bis 10, auch 12°). Bei Verwendung grösserer Mengen Cement kann die T. nach Herzog (W. J. **1882**. 647) beim Abbinden um 32° steigen und befördert somit die Festigkeit.

Mit H_2O erhärteter Cement kann durch vorsichtiges Brennen regenerirt werden und erlangt dann bei abermaligem Anmachen mit H_2O dieselbe Härte wie bei der ersten Benutzung (Michaelis, Schott D. **202**. 445). Durch Behandeln mit sehr viel destillirtem H_2O wird

fein zertheilter Cement nach Gunning (J. pr. **62**. 318) vollständig zersetzt, 2,035 g hinterliessen nach 17tägiger Behandlung mit 40 kg H_2O 1,752 g braunen flockigen Rückstand. 15 g erhärteter Cement gab in zwei Monaten an 60 l H_2O ab: 1,408 g CaO, 0,032 g Al_2O_3 und 0,102 g SiO_2. Bei der Benutzung des Cements wird derselbe durch die CO_2 des H_2O geschützt. Diese bildet $CaCO_3$ und scheidet SiO_2 ab und beide verstopfen die Poren und hindern das weitere Eindringen von CO_2. Ein 4 cm starker Guss von Cement enthielt nach 20 Monaten in der äussersten Schicht 31, in einer Tiefe von 9 mm 0,9% CO_2. An der Luft erhärtet Cement schneller als im H_2O und die Oberfläche wird fester, im Innern aber zeigt sich der gleiche Härtegrad. In lockere, mit Sand gemischte Cementmasse dringt CO_2 tiefer ein und kann dann zerstörend wirken.

Nach Schott (D. **202**. 437) erhärtet Cement mit kalt gesättigter Lsg. von kryst. Na_2CO_3 angemacht sofort, mit verd. Lsg. von Na_2CO_3 oder mit reinem H_2O angemacht erlangt Cement in Lsg. von Na_2CO_3 den äussersten Grad von Härte. Ist der Cement gegen Na_2CO_3 im Ueberschuss, so wird die Lsg. völlig ätzend. Auch Lsgn. von NH_4Cl, Ammoniumoxalat und -Karbonat geben sehr harte Massen, obwohl das Produkt im letzteren Fall 57,6% $CaCO_3$ und 2,1% $MgCO_3$ enthielt und nach dem Erhärten 9,18% lösl. SiO_2 abgab, während mit H_2O angemachter Cement nur 0,883% lösl. SiO_2 abgab. Schott erhielt auch sehr gut erhärtende Cemente aus chemisch reinen Materialien in folgenden Verhältnissen:

	1	2	3	4
Kieselsäure	23,8	23,8	23,3	24,3
Thonerde	11,4	—	6,5	6,9
Eisenoxyd	—	11,4	4,7	4,8
Kalk	64,8	64,8	65,4	64,1
	100,0	100,0	99,9	100,1

Eine Probe von Nr. 2 gab mit 1,2 NaOH die härteste bis dahin beobachtete Cementmasse.

In Dünnschliffen von Cement erkennt man als überwiegenden Bestandtheil ein zelliges, milchfarbiges Maschenwerk aus opaliger Substanz, dessen Maschen mit spiegelglänzendem Kalkhydrat übersponnen sind. Letzteres scheint aus zusammengerollten Glasfäden gebildet zu sein, die aus manchen Löchern an den Rändern hervorquellen. In der ganzen Masse liegen ausserdem einzelne unzersetzte Cementpartikelchen zerstreut (Erdmenger, Thonind. Ztg. **1880**. Beilage 40).

Nach Fuchs (D. **49**. 271) beruht die Erhärtung des Cements wesentlich auf der Bildung von Calciumsilikat. Nach Vicat (Pelouze et Frémy, Traité de chemie) entsteht beim Brennen thonhaltigen Kalksteines ein Aluminiumcalciumsilikat, welches H_2O chemisch bindet und dadurch das Erhärten veranlasst. Nach Kuhlmann (A. ch. **1847**. 364) enthalten hydraulische Kalke dem Mesotyp, Apophyllit, Stilbit analoge H_2O-haltige Verbindungen, die das beim Brennen verlorene H_2O beim Erhärten wieder aufnehmen. Dieselben Verbindungen bilden sich H_2O-frei bei der Herstellung des Portlandcementes. Pettenkofer (D. **113**. 368) billigt die Ansicht v. Fuchs', macht aber die Erhärtung von der

Zusammensetzung des Thones und von der Kohärenz des Cements abhängig. Je dichter die Materialien sind, um so festeren hydraulischen Mörtel liefern sie.

Feichtinger (D. **152**. 40) unterscheidet drei verschiedene chemische Wirkungen: die Hydratisirung der Silikate, der SiO_2 und des $Ca(OH)_2$, die Verbindung der Silikate und SiO_2 mit $Ca(OH)_2$, und die Bildung des $CaCO_3$ aus dem überschüssigen $Ca(OH)_2$. Der erste Prozess veranlasst das Anziehen oder Abbinden, der zweite die Erhärtung, welche durch den dritten Prozess noch gesteigert wird.

Nach Winkler (J. pr. **67**. 444) beruht die Erhärtung der Romancemente und der mit Trass, Puzzolan und Ziegelmehl dargestellten Cemente, die sämmtlich $Ca(OH)_2$ enthalten, auf der Verbindung von SiO_2 oder saurem Silikat mit CaO zu basischem Silikat. Bei Portlandcement, welcher kein $Ca(OH)_2$ enthält, zerfällt ein Silikat aus 3 bis 4 CaO und Alkali und 1 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 mit H_2O in $Ca(OH)_2$, Calciumsilikat und Calciumaluminat; $Ca(OH)_2$ bildet mit CO_2 Karbonat. Der erhärtete Portlandcement enthält dieselben Verbindungen wie der Romancement (vergl. Feichtinger, D. **174**. 437; **176**. 378; Winkler, D. **175**. 208; **178**. 223). Nach Rivot und Chatoney (C. r. **43**. 302. 785; W. J. **1856**. 131) bildet sich beim Brennen SiO_2-haltiger Kalksteine $3CaO.SiO_2$ und die Erhärtung des Cements beruht auf der Aufnahme von $6H_2O$ durch dies Silikat. Beim Brennen thonhaltigen Kalks entstehen $3CaO.SiO_2$ und $3CaO.Al_2O_3$. Beide Verbindungen nehmen beim Erhärten $6H_2O$ auf, das Aluminat ist aber weniger beständig und kann durch H_2O zersetzt werden. In sehr stark gebranntem Cement ist ein Calciumaluminiumsilikat vorhanden, welches durch H_2O zunächst in die beiden genannten Verbindungen zerfällt. Nach Heldt (J. pr. **94**. 209) enthält Cement Thonerdekalk, Eisenoxydkalk und Calciumsilikat. Bei Einwirkung von H_2O werden die ersten Verbindungen und das Silikat zersetzt, es entsteht $Ca(OH)_2$, welches das Silikat $5CaO.3SiO_2 + 5H_2O$ und $CaCO_3$ bildet. Bei weiterer Einwirkung von CO_2 entsteht neutrales Silikat und SiO_2, welche die Theilchen des $CaCO_3$ zu steinharter Masse verkittet. Frémy (C. r. **60**. 993; **67**. 1205; D. **177**. 376; **192**. 53) bestreitet die Ansichten von Vicat, Rivot und Chatoney, die wesentlichen Bestandtheile des Cements sind nach ihm $CaO.Al_2O_3$ oder $2CaO.Al_2O_3$ oder $3CaO.Al_2O_3$, daneben entstehen Calciumaluminiumsilikate, welche mit Kalk erhärten. Diesen Kalk liefern, falls er nicht frei vorhanden ist, die Aluminate, die durch H_2O zersetzt werden. Nach Michaelis entstehen beim Erhärten der Romancemente, die freies $Ca(OH)_2$ enthalten, $2CaO.SiO_2 + 4H_2O$ und $3CaO.Al_2O_3(Fe_2O_3) + 3H_2O$ und ausserdem $CaCO_3$. Portlandcement enthält kein $Ca(OH)_2$, sondern die genannten Silikate und Aluminate, die beim Erhärten H_2O aufnehmen. Ausserdem zerfallen sehr basische Verbindungen von Kalk mit den Sesquioxyden durch H_2O in minderbasische und freies $Ca(OH)_2$, es entsteht $CaCO_3$, auch zersetzt CO_2 Calciumsilikat, dessen SiO_2 die Cementtheilchen verkittet. Der erhärtete Portlandcement enthält $5CaO.3SiO_2 + 5H_2O$, $3CaO.Al_2O_3(Fe_2O_3) + 3H_2O$ und $Ca(OH)_2$. Knapp (Amtl. B. über die Wiener Weltausstellung 1875. 3. 588) legt bei der Erklärung der Erhärtung des Cements den physikalischen Verhältnissen wesentliche Bedeutung bei. Nach ihm ist die Erhärtung davon abhängig, 1. dass überhaupt H_2O gebunden wird,

2. dass dabei keine merkliche Wärme entwickelt wird, dass der Prozess langsam verläuft, 3. von der Menge des H_2O, welches dabei gebunden wird, 4. von der Menge des beim Anmachen des gepulverten Cements verwendeten H_2O, 5. von dem Korn der gepulverten Masse, 6. von der Zeit der Einwirkung des H_2O, 7. von dem mechanischen, der Ausdehnung entgegenwirkenden Widerstand, 8. von der Raumerfüllung und dem Volumengewicht. Erdmenger (Thonind.-Ztg. **1879**. 4, 171, 454; **1880**. 96, 160; **1881**. 96, 228, 333, 340; W. J. **1880**. 499; **1881**. 541) schliesst sich im Allgemeinen den Ausführungen von Knapp an und sucht die Erhärtung mehr durch physikalische als durch chemische Verhältnisse zu erklären. Auch Frühling (W. J. **1883**. 645) stimmt dem bei und leugnet die Bildung bestimmter Silikate als Grundlage der Erhärtung. Erhärteter Cement wirkt allgemein nur als dichtes $Ca(OH)_2$. Die natürlichen H_2O-haltigen Kalksilikate, die man als Typen der erhärtenden Mörtelsubstanz angenommen hat, zersetzen nicht Ammoniaksalze, während in der Regel der gesammte Kalkgehalt eines Cementmörtels auf Ammoniaksalze wirkt. Die Aufgabe der Cementfabrikation besteht darin, möglichst viel Kalk in den Cement zu bringen und so zu binden, dass er sich ohne Volumenvergrösserung hydratisirt. Frühling hielt CaO unter einem Druck von 20 bis 25 kg auf 1 qcm 8 Tage unter H_2O und erhielt eine Masse von einer Zugfestigkeit, die annähernd derjenigen guter Portlandcemente entsprach, aber nicht wasserbeständig war. Die Wasserbeständigkeit des Cements ist von SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 in einer bis jetzt noch nicht völlig erklärbaren Weise abhängig. Die Rolle der SiO_2 ist jedenfalls keine sehr bedeutende, viel wichtiger erscheint die Al_2O_3, deren Neigung, mit CaO unter Mitwirkung von H_2O eine erstarrende Masse zu bilden, so gross ist, dass flüssiger Kalkbrei durch wenig Thonerdehydrat alsbald erstarrt und unter H_2O erhärtet. Die lockere Masse trocknet an der Luft ein und zerklüftet.

Levoir (Rec. trav. chim. 5. 59; W. J. **1884**. 695, 712; **1885**. 636) nimmt die Bildung von gallertartiger SiO_2 an der Oberfläche an, welche in den kryst. Zustand übergeht. Ueber Nachhärtung von Portlandcement macht F. Schiffner (Deutsche Bauztg. **1886**. 419) Angaben, Foy (Annal. industr. **1887**. 90) hält Aluminiumsilikat für wichtig. Nach Untersuchungen von Michel (J. pr. **33**. 548; W. J. **1886**. 585) über die Hydraulicität der Cemente tragen SiO_2 und Al_2O_3 als solche zur Erhärtung bei; besonders bewirkt SiO_2 die Nachhärtung, während Al_2O_3 das erste Abbinden verursacht. Kalk wirkt direkt. Zulkowski (Ber. d. österr. chem. Gesellschaft **1889**. 57) stellte folgende Erhärtungstheorie auf:

1. Das Brennen des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes bewirkt eine Aufschliessung der Thonerdeeisenoxydulsilikate durch den Kalk unter Bildung eines stark basischen, von H_2O angreifbaren Silikats.

2. Wird die T. bis zum Schmelzen getrieben, so wird sämmtlicher Kalk gebunden und die hydraulischen Eigenschaften hören auf.

3. War nur Sinterung eingetreten, so ist das Produkt ein Gemenge von freiem Kalk und einem geschmolzenen oder gefritteten basischen Silikate.

Nach H. de Parsons (Engineering; Deutsche Töpf. u. Ziegl.-Ztg.

1888. 585) ist auch Zucker auf die Erhärtung von Einfluss. Ein Zusatz von 1% Melasse verzögert das Abbinden und verringert innerhalb 3 Monaten die Festigkeit. Er führt die Wirkung auf mechanische Ursachen zurück.

Ein Gehalt des Cements von MgO veranlasst starkes Treiben desselben. Nach Lechartier (C. r. **102**. 1223) begann ein Cement von der Zusammensetzung:

SiO_2 . . .	17,42	CaO . . .	43,56
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	9,82	MgO . . .	20,18

nach einem Jahr derart sich auszudehnen, dass er Granitsteine sprengte und Mauern nach aussen drückte. Lechartier nimmt den langsamen Uebergang der geglühten MgO in $Mg(OH)_2$ als Ursache an. Die Zerstörung ist eine um so grössere, je leichter das H_2O auf die Masse wirkt. Dyckerhoff (W. J. 1890. 709) berichtet, dass die Cemente, welche die zerstörende Wirkung auf Bauwerke ausgeübt hatten, viel Mg enthielten, jedoch keine Portlandcemente waren. Die bis zur Sinterung gebrannten Cemente zeigen oft bei einem bestimmten Gehalte an MgO schädliche Wirkungen. Bei den nicht gesinterten Romancementen scheint selbst ein hoher Gehalt an MgO nicht schädlich zu wirken. Mg-haltige, gesinterte Cemente sind deshalb so gefährlich, weil die treibenden Eigenschaften durch die Prüfungsmethoden nicht erkannt werden. Ein Gehalt von 3% MgO im Portlandcement, ist unschädlich, bei 4% beginnen schon die schädlichen Eigenschaften. Der MgO-Gehalt der mit dolomitischem Kalk hergestellten Cemente liegt etwa zwischen 6,23 bis 21,24%. Dyckerhoff hält diese Cemente für gefährlich.

Das sogen. Lufttreiben der Cemente hat nach Tetmajer (W. J. **1887**. 845) seinen Grund in der ungenügenden Mischung der Rohmaterialien und der damit verbundenen unvollständigen Aufschliessung des Silikats im Feuer. Mit H_2O tritt dann eine Dissociation der im Feuer gebildeten Verbindungen ein, wobei wahrscheinlich labile Hydrosilikate und Kalkaluminate gebildet werden, die zwar unter H_2O beständig sind, aber an der Luft schon bei niederer T. einen Theil des H_2O abgeben und zerfallen, wohl auch durch die CO_2 der Luft zersetzt werden. Ueberschüssiger, bei der Aufschliessung des Silikats nicht verbrauchter Aetzkalk wird in dem zerfallenden Cement blossgelegt und nimmt aus der Luft CO_2 und H_2O auf.

Das Wassertreiben wird nach Tetmajer durch übermässigen Gehalt an Stoffen, die durch Oxydation und nachträgliche Aufnahme von H_2O eine Volumvergrösserung erfahren, hervorgerufen. Hierzu zählt Tetmajer die Sulfide, besonders das des Kalkes, welches sich in basisches Kalksulfat $Ca_2SO_5 + H_2O$ verwandeln soll. Es kann in Portland- und Schlackencement vorkommen, bei hydraulischen Kalken und Romancement ist die Brandtemperatur zur Bildung von CaS nicht hoch genug.

2. Durch grobes Korn des Cementes, fehlerhaften Brand des Rohmaterials etc. Das Treiben bewirkt das freie Aetzkalkkorn, welches beim Löschen das Vol. vergrössert.

3. Durch einen überschüssigen Gehalt an quellungsfähigen Stoffen, wie CaO, MgO, $CaSO_4$ etc.

Clave und P. Debray (Journ. Frankl. Inst. **1889**. 220) untersuchten die Durchlässigkeit von Cementmörteln und die Zersetzung derselben durch Seewasser. Lsgn. von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ von der annähernden Konz. des Seewassers filtrirten anfangs durch Betonmischungen sehr schnell, bis nach einigen Tagen die Filtration = 0 war. Der Mg-Gehalt des Mörtels hatte zugenommen, während der Gehalt an CaO abgenommen hatte. Gleichzeitig trat Volumvergrösserung ein. Heyde und Smith (Journ. Frankl. Inst. **1889**. 199; W. J. **1889**. 848), Candlot (Bl. soc. d'encourag. 1889), C. Heintzel (Thonind.-Ztg. **1889**. 346, 373) stellten den Einfluss von $CaCl_2$ auf Portlandcement fest.

Ein Cement, welcher mit H_2O in 25 Min. abband, zeigte mit $CaCl_2$-Lsg. folgende Abbindezeiten:

Gehalt an $CaCl_2$ g im Liter .	2	5	10	20	40	60	100	200	300
Abbindezeit	60	600	600	720	480	360	20	9	8

Die Festigkeit nahm bei geringen $CaCl_2$-Zusätzen zu, konz. Lsgn. bewirkten Treiben.

Tomeï (W. J. **1889**. 840) untersuchte die Einwirkung der Luft und anderer Gase auf Cement. Er fand, dass die Feuchtigkeit einen nachtheiligen, CO_2 einen günstigen Einfluss auf die Zug- und Druckfestigkeit des Cementes ausübt. Unter Einfluss schwefelhaltiger Verbindungen wird das Abbinden verlangsamt.

Hydraulische Zuschläge, welche dem Kalk die Eigenschaft verleihen, unter H_2O zu erhärten.

Puzzolane, ein vulkanisches Tuffgestein von körniger, etwas poröser Struktur, welches schon die Römer bei Wasserbauten benutzten, findet sich bei Puzzuoli (Puteoli) und auch sonst in der Nähe von Neapel, in den Albanerbergen, bei Viterbo, in der Auvergne, in den Departements Hérault und Ardèche. Sie verliert beim Erhitzen H_2O und ist in HCl zum grossen Theil lösl. Zusammensetzung:

		Italienische Puzzolane			Hérault	Auvergne
in HCl lösl.	Kieselsäure	10,24	10,25	19,5	21,0	28,2
	Thonerde	9,00	2,56	9,7	10,7	2,0
	Eisenoxyd	4,76	4,56	6,3	6,8	21,8
	Kalk	1,90	1,58	8,0	1,5	9,0
	Magnesia	—	—	0,9	1,1	—
	Kali	1,50 (Kali + Natron)	1,50	2,6 (Kali + Natron)	3,0 (Kali + Natron)	1,2 (Kali + Natron)
	Natron		1,47			
	Wasser	—	—	10,2	12,1	4,1
in HCl unlösl.	Kieselsäure	48,89	49.56	32,7	33,5	25,0
	Thonerde	12,27	13,79	8,1	8,2	6,7
	Eisenoxyd	—	—	—	—	—
	Kalk	—	—	1,2	1,3	1,3
	Kali	2,87	12,65 (Kali + Natron)	—	—	—
	Natron	6,23		—	—	—

Bei Neapel benutzt man auch die vulkanischen Lapilli, die aus Bimsstein und dichter vulkanischer Schlacke bestehen. Man nimmt auf 1 Vol. Kalk 1 bis 2 Vol. Puzzolane oder man mischt 1 Kalkbrei mit

3 Puzzolane und 2 Sand und schüttet das Gemenge auf 1 im Löschen begriffenen Kalk.

Trass, ein der Puzzolane ähnlicher gemahlener Tuffstein (Duckstein) von Bonn wurde schon im 17. Jahrhundert benutzt. Man gewinnt ihn an den östlichen Abhängen der Eifel, besonders in der Gegend des Laacher Sees. Er besteht aus staubförmigen Auswurfsmassen früherer Vulkane, die unter Einwirkung von H_2O und Druck zu steinharter Masse verbunden sind. Auf dem ältesten Trass lagert jüngerer, weniger fester Tuffstein und auf diesem lose vulkanische Asche (wilder Trass). Man unterscheidet gelbe, graue und blaue Tuffsteine, die letzteren sind die besten. Trass verliert wie Puzzolane beim Erhitzen H_2O und löst sich auch grösstentheils in HCl. Er enthält

		1	2	3	4	5	6	7
in HCl lösl.	Kieselsäure	11,50	5,15	29,5	31,0	14,5	10,6	8,2
	Thonerde	17,70	16,02	5,1	10,5	8,3	6,1	5,2
	Eisenoxyd	11,77	3,33 (FeO)	3,9	6,1	4,8	3,6	4,3
	Kalk	3,15	1,25	6,5	3,0	3,5	3,6	2,2
	Magnesia	2,14	0,81	7,1	0,7	0,9	0,9	0,9
	Kali	0,29	3,52	} 6,4	10,0	1,8	1,2	1,3
	Natron	2,43	2,17			0,6	1,5	1,5
	Wasser	7,65	12,65	12,6	7,7	2,8	5,5	6,1
in HCl unlösl.	Kieselsäure	37,43	47,93	28,0	23,0	42,3	48,7	44,0
	Thonerde	1,25	2,26	5,0	6,0	8,3	6,1	10,0
	Eisenoxyd	0,57	0,48	—	—	4,6	4,9	7,1
	Kalk	0,25	—	1,2	1,0	4,8	2,6	4,5
	Magnesia	0,27	0,50	—	—	1,3	1,0	1,6
	Kali	0,07	0,65	—	—	0,3	2,3	2,8
	Natron	1,11	1,27	—	—	0,5	1,8	1,1

2 und 7 blauer aus dem Brohlthal, 1 geringe, gelbgraue Sorte, 5 gelber, 6 grauer, 3, 4 holländischer Trass.

Vohl (D. **173**. 201) fand im Trass 0,62% durch H_2O ausziehbare Chloride von Na, K, Mg.

Zur Mörtelbereitung benutzt man 1 Thl. Kalkbrei, 2 Thl. Trass ohne H_2O oder 1 Thl gelöschten Kalk, 2 Thle. an der Luft zerfallenen Kalk und 1 Thl. Trass mit möglichst wenig H_2O. Ferner auch 1 Vol. Trass, 2 Vol. Kalk und 1 Vol. Ziegelmehl (rother Cement).

Santorinerde von den griechischen Inseln Santorin, Therasia, Aspronisi ist ein vulkanischer Tuffstein, zerreiblicher als Trass und Puzzolanerde, wird von Säuren weniger leicht zersetzt und enthält viel freie amorphe SiO_2. Santorinerde enthält nach Feichtinger:

in H_2O lösl.	Gips	0,05
	Chlornatrium	Spur
in HCl lösl.	Thonerde	1,36
	Eisenoxyd	1,41
	Kalk	0,40
	Magnesia	0,23
	Kieselsäure	Spur

in HCl unlösl.	Kieselsäure	66,37
	Thonerde	12,36
	Eisenoxyd	2,90
	Kalk	2,58
	Magnesia	1,06
	Kali	2,83
	Natron	4,22
	Wasser	4,06

Nach Heider und Feichtinger (D. **197**. 146) lässt sich Santorinerde durch Schlämmen zerlegen in 0,2 Bimsstein, 0,6 feines, lichtgraues Pulver und 0,2 scharfkantigen, meist schwarzen Obsidiansand. Von diesen Bestandtheilen wirken Bimsstein und Obsidian als Sand, der Cement ist lediglich der abschlämmbare feinere Theil. Dieser enthält 28,4% in verd. Kalilauge lösl. SiO_2, der er seine Wirksamkeit verdankt. Man verarbeitet die Santorinerde mit Kalk, sie gibt einen vorzüglichen hydraulischen Mörtel, der aber beständig unter H_2O bleiben muss.

Puzzolane, Trass und Santorinerde verlieren ihre Fähigkeit, mit $Ca(OH)_2$ unter H_2O zu erhärten, wenn man sie vorher zur Austreibung des H_2O erhitzt hatte.

Auch Lava, Basalttuff und andere vulkanische Gesteine, Feuerstein etc. wirken wegen ihres Gehaltes an lösl. SiO_2 wie Cement. Heintzel (D.R.P. 4416) stellte „Neutrass" aus Infusorienmehl und zu Pulver zerfallenem gebranntem Kalk dar. Auch gebrannter Thon, Ziegelmehl, gebrannter Alaunschiefer, Asche von Braun- und Steinkohle etc. geben vermöge ihres Gehalts an lösl. SiO_2 oder sauren Silikaten mit Kalk mehr oder weniger gutem Cement. Sie eignen sich aber wegen ihrer schwankenden Beschaffenheit wenig zu praktischer Verwendung. Hohofenschlacken mit 50 bis 60% SiO_2 und 15 bis 20% Thonerde stehen den besten Puzzolanen nicht nach. Nach Feichtinger geben Hohofenschlacken von folgender Zusammensetzung, die sämmtlich mit HCl gelatinirten, guten Cement.

	1	2	3	4	5	6
Kieselsäure	40,12	40,44	50,00	55,20	59,42	49,00
Thonerde	15,37	15,38	18,60	19,20	14,94	21,80
Kalk	36,02	33,10	26,40	19,20	19,79	24,00
Magnesia	—	—	2,00	1,40	0,11	Spur
Manganoxyd	5,80	4,40	—	1,40	Spur	0,60
Eisenoxydul	1,25	1,63	2,40	3,40	6,03	2,10
Kali	2,25	2,07	—	—	—	—
Schwefel	0,70	0,76	—	—	—	—
	101,51	97,78	99,40	99,80	100,29	97,50

Mit Schlacken erzeugter Wassermörtel bindet langsam ab, erhärtet aber unter H_2O sehr stark.

Thonwaaren.

Der Thon, im Wesentlichen wasserhaltiges Thonerdesilikat, ist durch Verwitterung aus Mineralien entstanden, welche Thonerdesilikat enthalten, wobei durch H_2O und CO_2 Alkali- und Kalksilikat entfernt wurden. Er findet sich theils auf primärer Lagerstätte, oft mit Quarz und Glimmer (den Resten von Porphyr, Pegmatit, Granit) durchsetzt und stellenweise Uebergänge aus dem harten Mineral (Feldspath) in die erdige Thonmasse zeigend. Wurde der Thon an der primären Lagerstätte durch Wasserfluthen aufgeschwemmt und fortgeführt, so lagerte er sich oft in Thalmulden (an sekundärer Lagerstätte) ab, wobei er einerseits von noch unzersetzten Mineraltrümmern befreit, andererseits mit verschiedenen fremdartigen Körpern, die gleichfalls von H_2O aufgeschwemmt worden waren, gemischt wurde. So entstand eine grosse Mannigfaltigkeit der Thonarten.

Kaolin. Thon von primärer Lagerstätte. Nach der Abscheidung grösserer Mineraltrümmer durch Schlämmen mit H_2O bleibt eine Mischung von Thon mit feinem Mineraltrümmern zurück, welche nach Brongniart und Malaguti (J. pr. **31**. 129) auch freie SiO_2 enthält und von dieser durch kurzes Kochen mit Kalilauge (1,075) getrennt werden kann. Nach Rammelsberg und Stephan löst sich freilich auch Kaolin in Kalilauge. Forchhammer kocht den geschlämmten Kaolin mit konz. H_2SO_4, wobei Al_2O_3 in Lsg. geht (neben CaO, MgO Fe_2O_3) und SiO_2 neben den freien Mineraltrümmern ungelöst bleibt. Kaolin enthält nach Forchhammer:

	1	2	3	4	5
Kieselsäure	46,5	46,5	46,8	45,1	48,7
Thonerde	39,5	36,4	36,8	35,0	36,9
Wasser	13,7	13,6	12,4	17,1	13,1
Kali	—	—	0,3	—	0,3 Na_2O
Calciumcarbonat	0,3	1,5	0,5	} 2,7	—
Eisenoxyd	—	1,2	} 3,1		—
Magnesia	—	—		—	0,5

1. Aue bei Schneeberg. Material des alten Meissener Porzellans. 2. Sedlitz bei Meissen, Material des jetzigen Meissener Porzellans. 3. Morl bei Halle, aus Porphyr (Feldspath und Quarz) entstanden. Material des Berliner Porzellans. 4. Passau, aus Porzellanspath entstanden. 5. St. Yrieux bei Limoges, aus glimmerfreiem, granitischem Gestein entstanden, Material des Sèvres-Porzellans.

Aus den Analysen ergibt sich die Formel $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ oder, da ein Theil des H_2O fester gebunden ist als der andere, $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$. Für Kaolin von Passau gibt Forchhammer die Formel $Al_8Si_9O_{30} + 12H_2O$. Brongniart und Malaguti erhielten für gewisse Kaoline die Formel $Al_4Si_3O_{12} + 4H_2O$. Reiner Kaolin sintert kaum im Ofenfeuer, ist unschmelzbar. Feldspath, $CaCO_3$, Fe_2O_3 wirken als Flussmittel.

Der Thon auf sekundärer Lagerstätte enthält, abgesehen von gröberen Beimengungen, Geröllen etc., besonders mehr oder weniger Sand beigemengt, welcher den fetten Thon mager macht, ausserdem $CaCO_3$, $MgCO_3$, Eisenoxyde, $CaSO_4$, auch bituminöse Substanzen, Schwefelkies etc. Eisenhydroxyd färbt den Thon gelb bis braun, Eisenhydroxydul bläulich. Die Thone, welche nur wenig Flussmittel (Fe_2O_3, $CaCO_2$, Alkali [unzersetzter Feldspath], Sand) enthalten, heissen Pfeifenthon, Fayencekapselthon, Feuersteinthon, die unreineren Töpfer-, Ziegelthon, sandreiche Lehme, kalkreiche Mergel.

Bei der Analyse des Thones wird 1. der abschlämmbare Sand (gröberer und feinerer), 2. der Rückstand nach Zersetzung des Thones durch Kochen mit konz. H_2SO_4 und Kochen des ungelöst Gebliebenen mit Na_2CO_3 (zur Lösung der SiO_2), 3. die an Basen gebundene SiO_2, welche durch H_2SO_4 frei gemacht wird, und 4. die lösl. SiO_2, die aus dem Thon durch Na_2CO_3 ausgezogen wird, unterschieden. Nassauischer Pfeifenthon bei 100° getrocknet enthält nach Fresenius (J. pr. 57. 65):

	1	2	3	4	5
Kieselsäure	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonerde	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47
Eisenoxyd	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72
Kalk	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08
Magnesia	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87
Kali	1,16	0,52	2,51	2,35	0,29
Wasser	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72
	99,59	99,68	99,50	99,93	99,95
Die SiO_2 bestand aus:					
Streusand	24,91	11,39	9,13	7,91	6,81
Staubsand	11,40	12,64	7,07	12,45	9,89
nicht abschlämmbarem Sand	20,64	23,37	0,00	9,27	1,59
Summa des Sandes	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Löslicher Kieselsäure	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98
an Basen gebundener Kieselsäure	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53
Gesammtsumme	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonsubstanz ohne Sand und lösl. SiO_2:					
Kieselsäure	45,30	52,74	55,40	54,43	56,48
Thonerde	34,08	33,41	31,04	28,85	30,36
Eisenoxyd	3,27	2,20	1,51	2,57	2,14
Kalk	0,87	0,94	0,43	0,87	1,34
Magnesia	1,14	0,62	0,57	0,75	1,08
Kali	3,05	1,01	3,05	3,39	0,36
Wasser	12,29	9,08	8,00	9,14	8,24

Die Thonsubstanz der drei letzten Thone entspricht der Formel $Al_2Si_3O_9$.

Bischoff (J. pr. **84**. 354; **91**. 19; D. **159**. 54; **161**. 208, 291; **167**. 29; Knaffl, D. **174**. 294) fand im feuerfesten Thon von Garnkirk, dem feuerbeständigsten (1), und in drei belgischen feuerfesten Thonen (2. 3. 4):

	1		2		3		4	
Gebundene Kieselsäure	39,63	44,2	32,80	58,2	36,40	57,8	33,70	60,1
Sand	4,63		25,40		21,40		26,40	
Thonerde	36,00		29,06		30,04		27,46	
Eisenoxyde	1,00	3,0	0,45	1,63	0,67	3,3	0,93	3,4
Kalk	0,40		0,04		0,56		0,10	
Alkalien	1,60		1,14		2,10		2,40	
Magnesia	0,85		0,70		0,18		0,34	
Wasser	15,00		9,03		8,45		8,00	

Bei diesen Thonen führt die Analyse auf die Formel des Kaolins $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$. Einige Thone enthalten auch Mn, Co, Ba, Ti, V, Mo, Au, die meisten geringe Mengen von Cl, H_2SO_4, H_3PO_4 etc.

Je reicher der Thon an Aluminiumsilikat ist, um so zäher, plastischer wird er beim Anmachen mit H_2O. Sand, unzersetzter Feldspath, $CaCO_3$ machen ihn mager. Fetter Thon trocknet sehr langsam, verzieht sich dabei, reisst und schwindet sehr stark. Sehr fetter Thon wird deshalb für die Verarbeitung in der Regel magerer gemacht. Der lufttrockene Thon ist leicht zerreibbar und leistet dem H_2O keinen Widerstand. Beim Erhitzen verliert er sein Hydratwasser und die Plastizität und bildet nun eine steinartige, sehr poröse und leicht zerreibliche Masse. Bei noch höherer T. wird er härter, dichter, klingend, wenn auch der Bruch erdig bleibt. Die SiO_2 treibt dann CO_2, Cl, H_2SO_4 aus und bildet mit den vorhandenen Basen Silikate, welche mit dem Thonerdesilikat leichter schmelzbare Doppelsilikate bilden. Hierbei sintert die Masse zusammen und der gebrannte Thon erhält die ihm eigenthümliche Festigkeit. Dies geschieht bei um so niederer T., je mehr und kräftigere Flussmittel vorhanden sind. Bei noch höherer T. tritt Verglasung ein und zuletzt schmilzt der Thon zu einer glasigen Masse. Beim Brennen schwindet der Thon noch viel stärker als beim Trocknen. Obgleich SG. der Thonsubstanz nach Laurent beim Erhitzen von 100° bis Dunkelrothglut von 2,47 bis 2,70 steigt, bei Weissglut wieder auf 2,48 fällt, nimmt doch die Dichte der Ziegelsteine mit steigender T. zu. Nach Karmasch schwanden frisch geformte Steine von 262 mm Länge, 130 mm Breite und 61 mm Dicke:

	Länge	Breite	Dicke
Durch Trocknen	7,25%	10,75%	9,75%
Durch Trocknen und schwaches Brennnen	8,50 „	13,00 „	14,75 „
Durch starkes Brennen zu Klinker	11,75 „	23,00 „	19,75 „

Nach Le Chatelier (C. r. **104**. 1443, 1517) tritt bei schnellem Erhitzen des Thones während der Wasserabgabe eine Verlangsamung in der Temperaturzunahme ein. Die thermoelektrische Messung ergab: Halloysite, feuerfester und plastischer Thon, weisser Bauxit, Lenzinit, Severit und Savon blanc (Vogesen) zeigen bei 150 bis 200° eine geringe Verlangsamung, hierauf eine bedeutende, welche bei 700° endet, schliesslich steigt die T. sehr schnell auf 1000° an; verschiedene Allophane und Collyrit zeigen nur zwischen 150 bis 220° deutliche Verlangsamung, bei 1000° plötzliche Beschleunigung; verschiedene Kaoline deutliche Verlangsamung, gegen 700° endend, bei einzelnen Sorten Beschleunigung gegen 1000°; Pyrophyllit und Pagodit deutliche Verlangsamung, welche gegen 700° endet und eine undeutliche bei 850°; bei Montmorillonit, Confolensit, Steargilit, Cymolit endet die erste beträchtliche Verlangsamung bei 200°, die zweite geringe bei 770, die dritte undeutliche bei 950°. Hydratische SiO_2 zeigt eine Verlangsamung bei 100 bis 200°, hydratische Thonerde je nach der Bereitung eine bei 200° und eine gegen 360° endigende Verlangsamung, zuweilen auch eine bei 850° liegende Beschleunigung. Le Chatelier stellt hiernach die Konstitution dieser Thone durch folgende Formeln (in obiger Reihenfolge) fest:

1. $2SiO_2 . Al_2O_3 . 2H_2O . aq$;
2. $SiO_2 . Al_2O_3 . aq$;
3. $SiO_2 . Al_2O_3 . H_2O$;
4. $4SiO_2 . Al_2O_3 . H_2O$;
5. $4SiO_2 . Al_2O_3 . H_2O . aq$.

Feuerfestigkeit. Wird durch Abwesenheit von Kalk-, Magnesia-, Kali-, Natronsilikaten bedingt. Reines Thonerdesilikat ist in gewöhnlichen Feuerungen unschmelzbar. Am stärksten wirken als Flussmittel: Alkalien, dann folgen FeO, CaO, am wenigsten MgO. Ein Gehalt von feinem Sande erhöht die Feuerbeständigkeit bei Rothglut, wirkt aber bei Weissglut als Flussmittel. Der feuerbeständigste Thon ist derjenige, welcher die grösste Menge Al_2O_3 auf die gebundene und freie SiO_2 enthält. Nach H. Seger (Thonind.-Ztg. **1883**. 243) wirkt TiO_2 auf die Feuerfestigkeit bedeutend vermindernd. Ein Kegel aus 100 Zettlitzer Thon und 6 TiO_2 legte sich beim Brennen auf Schmiedeisenschmelzhitze etwas zur Seite, während er bei einem Gehalte von 13,3 TiO_2 völlig zu einem dunkel blaugrauen Emailtropfen zusammenging. Ein ähnlicher Kegel aus 100 Zettlitzer Kaolin und 5 bis 10 SiO_2 war fast völlig verdichtet, an den Kanten durchscheinend und von porzellanartigem Bruche.

Wird aus der Gesammtanalyse eines Thones berechnet, wie viel Al_2O_3 auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wie viel SiO_2 auf 1 Aeq. Al_2O_3 kommt (Kieselsäureverhältniss), so ist der durch Division des meist kleineren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional.

Zur Vergleichung der Feuerfestigkeit von Thonen, sowie der T. im Ofen bedient man sich bestimmter Thongemische, aus denen man kleine Kegel formt, welche während des Brennens in den Ofen gebracht werden. Bischof (J. pr. **84**. 354; **91**. 19; D. **159**. 54; **161**. 208, 291; **167**. 29; **195**. 211; Sprechsaal **1888**. 106 und 315; Seger, D. **288**. 70; Knaffl, D. **174**. 294; Richter's Untersuchungen über die Ursachen d. Schmelzb. d. Th., Breslau 1863; D. **191**. 56; Polyt. Centralbl.

1869. 177, 391) erhält solche Normalkegel aus reiner SiO_2 und Al_2O_3 und setzt die Strengflüssigkeit eines Gemisches von 1 Garnkikthon und 1 Normalgemenge bei Schmiedeeisenschmelzhitze = 100. Er beurtheilt die Feuerbeständigkeit nach den 7 Normalthonen:

I. Garnkikthon oder Normalthon von Saarau in Niederschlesien, bester feuerfester Thon, Grad der Feuerfestigkeit = 100, Bindevermögen = 2.

II. Geschlämmter Kaolin von Zettlitz in Böhmen, Grad der Feuerfestigkeit = 70 bis 60, Bindevermögen = 3.

III. Weisser, ungeschlämmter Thon, sehr kieselsäurereich, von Saarau, Grad der Feuerfestigkeit = 50, Bindevermögen = 2 bis 2,5.

IV. Thon von Mühlheim bei Koblenz (Ersatz für den belgischen Thon), Grad der Feuerfestigkeit = 45, Bindevermögen = 9 bis 10.

V. Grünstädter Thon, Grad der Feuerfestigkeit ca. 30, Bindevermögen = 8.

VI. Thon von Oberkaufungen, Grad der Feuerfestigkeit = 20 %, Bindevermögen = 9.

VII. Thon von Niederpleis a. d. Sieg, Grad der Feuerfestigkeit = 10, Bindevermögen = 8 bis 9.

Seger (W. J. **1886**. 540; Thonind.-Ztg. **1886**. 135 u. 140) stellt Normalkegel aus Feldspath, Kaolin, Quarz und Marmor zur Bestimmung der T. in den Oefen her. Er schätzt die Schmelz-T. nach 20 Kegeln, welche zwischen den T. 1150 bis 1700° liegen. Für leichtschmelzende, kalk- und eisenhaltige Ziegelsteine, Klinker, Fussbodenplatten etc. gebraucht Seger die Kegel Nr. 1 bis 10 (1150 bis 1410°), für Steinzeugwaaren mit Salzglasuren oder Lehmglasur die Kegel Nr. 5 bis 10 (bis 1410°), für weisses Steingut, Rohbrand, Nr. 3 bis 10 (1208 bis 1410°), für den Glattbrand Nr. 1 bis 5, für Chamottewaaren und Porzellan Nr. 10 bis 20. Später erweiterte er die Reihe bis auf 36 (W. J. **1888**. 792).

Kramer (Thonind.-Ztg. **1887**. 197) stellte ähnliche Kegel aus denselben Materialien dar.

Otto (Z. f. ang. Chem. **1888**. 446) zieht die Seger'schen Kegel denen von Bischof vor. Nach Versuchen von Jochum (Sprechsaal **1888**. 19 u. 105) sind die Seger'schen Kegel nicht ganz zuverlässig.

Olschewsky (Centralanz. f. Ziegel. **1886**. 135) empfiehlt Gemenge von Veltener Schlämmthon mit 0 bis 60 % Bleiglätte, welche etwa zwischen 920 bis 1040° schmelzen.

Hecht (Thonind.-Ztg. **1888**. 405; Z. f. ang. Chem. **1888**. 522) mischte Grünstädter Kaolin mit Sand und Feldspath.

Eisenfreier Thon bleibt beim Brennen weiss. Je reicher der Thon an Eisenverbindungen ist, um so ausgesprochener roth färbt er sich beim Brennen in oxydirenden Ofengasen, indem zugleich mit der Steigerung der T. die Intensität der Farbe zunimmt, die bei weiterer Steigerung der T. grünlich, schliesslich beim Schmelzen schwarz wird (Remele, W. J. **1868**. 431). Ist neben Fe_2O_3 auch $CaCO_3$ vorhanden, so färbt sich der Thon anfangs ebenfalls roth, dann aber bei beginnender Sinterung fleischroth, weisslich bis dunkelgelb (unter Bildung eines basischen Kalkeisensilikats), bei der Verglasung grün bis

schwarz. Nach Seger genügen zum Auftreten der gelben Farbe 3 bis 3,5 % $CaCO_3$ auf 1 % Fe_2O_3, geringerer Kalkgehalt ändert das Roth nur in unbestimmte Zwischenfarben, während höherer Kalkgehalt das Gelb um so heller und bei um so niederer Temperatur eintreten lässt. Sehr grossen Einfluss auf die Färbung des Thones beim Brennen hat nach Seger (W. J. **1873**. 497) der Gehalt der Kohlen an Schwefelkies, welcher unter Bildung von SO_2 zersetzt wird. Bei kalkreichen Thonen bildet sich in oxydirender Atmosphäre an der Oberfläche des Thons Calciumsulfat, der Kalk nimmt dann nicht an der Silikatbildung Theil und somit kommt die Farbenwirkung des Fe_2O_3 allein, besonders an der dem Feuer zugekehrten Seite zur Geltung. Bei höherer T. und in reducirenden Ofengasen wird H_2SO_4 wieder zersetzt und die normale Färbung hergestellt (W. J. **1878**. 688). Reducirende Gase bewirken Schwärzung des kalk- und eisenhaltigen Thons. Bei Luftzutritt verschwindet diese Färbung wieder, aber die dann auftretende gelbe Farbe ist heller (ins Gelbgrüne übergehend) als sonst. Bei Abwesenheit von Kalk wird rothgebrannter Thon durch reducirende Gase schwarz und das bei darauf folgender Oxydation auftretende Roth ist minder schön als das ursprüngliche. Sehr eisenarme, kalkfreie Thone färben sich durch reducirende Gase grau. Der Thon von Greppin färbte sich bei Einwirkung von reinem H bei Dunkelrothglut hellaschgrau und enthielt dann 1,69 % Fe_2O_3 und 1,01 % FeO, nach längerem Erhitzen bei heller Rothglut wurde er dunkelaschgrau und enthielt 1,81 % FeO und 0,34 % Fe. Auch diese Farbe verschwindet bei Oxydation, aber statt Fleischroth tritt ein weissliches und bei höherer T. reines Gelb auf. Weissbrennende eisenarme Thone werden durch reducirende Gase hellgrau, durch Glühen bei Luftzutritt wieder weiss. Schieferblaue Färbung entsteht, wenn man nach dem Garbrennen sämmtliche Oeffnungen des Ofens verschliesst und durch Hineinwerfen von feuchtem Erlenholz oder durch Hineingiessen von kohlenstoffreichen Flüssigkeiten unter gleichzeitiger Erzeugung von Wasserdampf eine bis ins Innere dringende Ablagerung von Kohlenstoff und eine Reduktion des Fe_2O_3 zu FeO bewirkt. Ein bestimmter Farbenton lässt sich auch durch Mischen verschiedener Thone erzeugen.

Die Thonwaaren sind auf dem Bruch entweder dicht, geschlossen, nicht saugend, sehr hart, oft am Stahl Funken gebend, oder porös, nicht geschlossen, saugend, wenig hart. Die ersteren (hartes oder echtes Porzellan, weiches Porzellan, Steinzeug) sind so stark erhitzt, dass die Masse halb verglast erscheint und undurchdringlich für H_2O ist, die letzteren (Steingut, Fayence [Majolika], Töpferwaare) sind nicht verglast, auf dem Bruch erdig und H_2O durchlassend.

Hartes Porzellan. Chinesen und Japanern seit lange bekannt, wurde in Europa 1703 von Böttger erfunden. Wird dargestellt aus eisenfreiem Kaolin, den man schlämmt und mit Flussmitteln (Feldspath, Kreide, kalkhaltiger Sand, Gips, Knochenasche, Glasfritte), auch, um zu starkes Schwinden und Verziehen zu verhindern, mit Quarz, Sand, Feuerstein versetzt. Zusammensetzung verschiedener Porzellanmassen:

	SiO_2	Al_2O_3	Alkali	CaO	Fe_2O_3	MgO
Masse der Berliner Fabrik (Laurent) . .	66,6	28,0	3,4	0,3	0,7	0,6
Meissener Fabrik	59,4	32,6	5,5	—	0,4	—
Fabrik zu Sèvres (Laurent)	58,0	34,0	3,0	4,5	—	—
„ „ Schlaggenwald (Böhmen) . .	71,5	23,4	3,0	0,14	1,0	—
„ „ Elgersburg (Müller)	72,7	24,5	2,5	—	—	—
Chinesische Masse (Ebelmen und Salvétat)	69,6	23,6	6,2	0,3	1,1	—

Seger untersuchte die Masse von vier Fabriken, die sehr gute Waare liefern, und zwar von zwei französischen Fabriken 1, 2, zwei belgischen Fabriken 3, 4 (3 für feine, 4 für gewöhnliche Waare) und einer deutschen Fabrik 5. Er bestimmte den Gesammtgehalt (a) und den durch H_2SO_4 nicht zersetzbaren Theil (b) der Massen, welcher aus Quarz und Feldspath entsteht. Es enthielt:

	1		2		3		4		5	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Kieselsäure	61,71	29,87	67,45	43,24	65,92	37,87	61,70	29,97	64,25	40,79
Thonerde	26,69	1,39	21,59	1,89	23,32	2,14	27,01	0,74	21,46	1,78
Eisenoxyd	1,14	0	0,59	0	0,59	0	0,61	0	0,54	0
Kalk	Spur	0	0	0	Spur	0	0,65	0	2,38	(2,38)
Magnesia	0,06	0	0,51	0	0,22	0	0,25	0	Spur	0
Kali	1,30	1,01	1,92	1,26	1,48	1,43	1,32	0,50	1,97	1,09
Natron	—	—	0,24	—	0,60	—	0,67	—	1,03	0
Kohlensäure	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)
Wasser, organ. Substanz	9,24	0	7,23	0	7,24	0	8,11	0	6,12	0
	100,14	32,27	99,53	46,39	99,37	41,44	100,32	31,21	99,74	43,66
Thonsubstanz	—	67,73	—	53,61	—	58,56	—	68,79	—	51,97
Quarzpulver	—	24,63	—	36,66	—	30,36	—	27,38	—	34,50
Feldspath	—	7,64	—	9,73	—	11,08	—	3,83	—	9,16
Kohlensauren Kalk . .	—	0	—	0	—	0	—	0	—	4,37

Die Zusammensetzung des Hartporzellans bewegt sich innerhalb folgender Grenzwerthe: Thonsubstanz $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$ 40 bis 56%, Quarz 30 bis 20%, Feldspath 30 bis 20%. Die Fabriken benutzen für ihre verschiedenen Waaren auch verschiedene Massen, die mehr oder weniger leicht schmelzbar sind. Die getrockneten Gegenstände werden zunächst bei etwa Silberschmelzhitze (1000°) verglüht. Die Masse wird dabei blendend weiss, sehr porös, ziemlich fest, etwas klingend, sie haftet an der Zunge. Sie wird nun mit der Glasurmasse überzogen und dann bei stärkster Weissglut noch einmal gebrannt (Glatt-, Gar-, Gutbrennen), wobei sie sintert, das halbgeflossene Ansehen erhält und durchscheinend wird. Die Glasurmasse muss eben geschmolzen sein, wenn die Masse den gehörigen Grad anfangender Verglasung erreicht hat. Ihre Schmelzbarkeit muss sich deshalb nach derjenigen der Masse richten. Bei grossem Missverhältniss in dieser Beziehung bekommt die Glasur Haar-

risse. Sie besteht aus derselben Substanz wie die Scherbenmasse, nur enthält sie die Bestandtheile in solchem Verhältniss, dass sie zu einem durchsichtigen Glase schmilzt, während die Scherbenmasse nur sintert. Sie ist ein strengflüssiges Alkalithonerde- oder Alkalikalkthonerdeglas. Man benutzt zur Herstellung Kaolin, Quarz, Gips, Kalk, Porzellanscherben. In Sèvres verwendet man nur quarzigen Feldspath (Pegmatit), der 73 bis 74,6 SiO_2, 16 bis 18,6 Al_2O_3, 6,6 bis 8,4 K_2O, 0,4 bis 1,9 CaO und 0,3 MgO enthält. Zusammensetzung:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Alkali
Glasur von Sèvres	76,1	15,3	0,1	0,17	7,5
„ „ Bayeux	75,0	14,3	1,4	1,20	7,0
„ „ chin. Tellern . .	68,0	12,0	—	14,00	6,0
„ „ „ „ . .	64,1	10,2	—	21,00	5,1

Um einen schwachen gelblichen Schein der Porzellanmasse zu verdecken, erhält die Glasur einen kleinen Zusatz von Smalte oder Kobaltoxyd.

Porzellan, welches unglasirt im Scharffeuer gut gebrannt ist, heisst Bisquit. Es ist matt, mehr oder weniger rauh anzufühlen und dient zu Kunstgegenständen, die scharfe Formen besitzen müssen, und zu mancherlei technischen Gegenständen.

SG. des Porzellans von Sèvres roh gebrannt 2,62, gar gebrannt 2,24 (Brongniart), Berliner Porzellan roh gebrannt 2,61, gar gebrannt 2,45 (G. Rose, P. A. 66. 87; A. 66. 197). Diese Verminderung des SG. bewirkt der Feldspath, der geschmolzen geringeres SG. besitzt als krystallisirt. 1 Kaolin schmilzt mit 4 Feldspath zu klarem Glase, mit 2 Feldspath entsteht ein Email, welches unter dem Mikroskop in durchsichtigem Glas einzelne Gruppen spiessiger Krystalle zeigt. Meissener Porzellan ist ganz erfüllt mit diesen äusserst kleinen Krystallen, welche seine Undurchsichtigkeit bedingen (Oschatz und Wächter, D. 106. 322). Berliner Porzellan zeigt keine Ausscheidungen. Es besteht nach Wagner bis auf einen kleinen Ueberschuss an SiO_2 aus an Al_2O_3 freiem Glase und dem Silikat $Al_2Si_3O_9$. Dies Silikat, welches nach Bischof bei Weissglut sich glasirt, ist mit dem Glase zu einer zähen, homogenen Masse zusammengeschmolzen und das Berliner Porzellan bildet daher ein viel innigeres Gemisch als das zweifache Silikat im Meissener Porzellan.

Französisches oder Frittenporzellan. 1695 von Morin in St. Cloud bei Paris erfunden. Glasähnliche Masse (unvollständig geschmolzenes Kaliumaluminiumsilikat) ohne Zusatz von Kaolin dargestellt; mit bleihaltiger Glasur. Zur Herstellung benutzt man 75 Fritte, ein an Kieselsäure reiches Glas, aus Sand, Kalk, Pottasche und Soda zusammengesetzt, 17 bis 8 Mergel und 8 bis 17 Kreide. Das Frittenporzellan ist so leicht schmelzbar, dass es schon im Vorglutfeuer des Porzellanofens gar gebrannt wird und dabei von Thonformen gestützt werden muss.

Englisches Porzellan wird aus plastischem Thon, aus Porzellanerde von Cornwall (China clay), Cornish stone (verwitterter Pagmatit), Feuerstein und Knochenasche (auch Apatit, Phosphorit, Staffelit, Navassit, Sombrerit) hergestellt. Die Glasur besteht aus Cornish stone, Kreide, Feuerstein, Borax, Borsäure und Bleioxyd. Die Glasur ist hier so viel leichter schmelzbar als die Masse, dass letztere zuerst stark gebrannt werden muss. Da die Masse aber reich ist an Flussmitteln, so bedarf es geringerer Hitze, sie verzieht sich in Folge dessen weniger leicht und kann im Scherben schwächer hergestellt werden. Andererseits ist die leicht schmelzbare Glasur weniger innig mit der Grundmasse verbunden und bekommt leicht Risse. Der amerikanische Iron stone steht zum Theil dem englischen Porzellan sehr nahe. Eine strengflüssigere, an SiO_2 reichere Masse, die unglasirt zu Kunstgegenständen verarbeitet wird, ist das Parian (parisches Porzellan). Es ist gelblich, wachsartig glänzend, besteht nur aus Kaolin und Feldspath oder enthält auch Calciumphosphat oder Baryumsilikat. Carara, weisser, weniger durchscheinend als Parian, steht zwischen diesem und Steinzeug.

Nach Couper enthält englisches Porzellan:

Kieselsäure	39,88	40,40	39,68
Thonerde	21,48	24,15	24,65
Magnesia	—	0,43	0,31
Kalk	10,06	14,22	14,18
Calciumphosphat	26,44	15,32	15,39
Alkali	2,14	5,28	5,79

Segerporzellan ist den japanischen Porzellanen ähnlich, wird schon bei etwa 1450^0 gar gebrannt und erhält deshalb als Glasur ein leichtflüssigeres, alkalireicheres Silikat als das echte Porzellan.

Steinzeug ist in der Masse dicht, nicht saugend, feinkörnig, gleichartig, weiss oder gefärbt, an den Kanten durchscheinend. Das feine weisse Steinzeug wird aus weniger feuerfestem Thon mit Zusatz von Kaolin oder Feldspath, Feuerstein und Cornish stone hergestellt. Die Flussmittel überwiegen in der Regel an Masse und das Steinzeug kann daher bei viel niederer T. als Porzellan gebrannt werden. Die Glasur ist durchsichtig und enthält Borax und PbO.

Das weisse oder farbige, unglasirte Steinzeug (Wedgwood, auch Aegyptian, Bamboo, Basalt-, Biscuitgut, Jaspisgut etc.) ist dem vorigen durchaus ähnlich, wird aber in der Masse oder durch Angussfarben gefärbt, auch mit aufgelegten farbigen Reliefs verziert.

Gemeines Steinzeug wird aus plastischem Thon, zum Theil unter Zusatz von Sand oder gemahlenem Steinzeug hergestellt, ist grau, gelblich oder braun, nicht saugend. Es erhält meist Salzglasur oder eine borsäurehaltige, bleifreie oder bleihaltige Feldspathglasur, auch Lehmbegussglasur aus leichtflüssigem, eisenschüssigem Ziegelthon, welcher zu einem rothbraunen, wenig durchsichtigem Glase schmilzt. Diese Glasur ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien (säurefest) und wird namentlich auf Geräthen für chemische Fabriken angewandt. Glasirtes Steinzeug wird zweimal gebrannt, zuerst schwächer bei Silber-

schmelzhitze, dann stärker bei etwa 1350°. Geschirre mit Salzglasur werden in einem Brande fertig gestellt.

Terralith, Siderolith steht zwischen Steingut und gewöhnlichem Töpfergeschirr und erhält keine Glasur, sondern einen starken Firnissüberzug.

Steingut mit saugendem weissem oder absichtlich durch Zusätze gefärbtem Scherben, welcher bei ziemlich hoher Gartemperatur nicht sintert. Das feine weisse Steingut ist porös entweder wegen seines hohen Thongehalts oder wegen starker Beimischung von Quarz oder Sand. Beide Massen sind arm an Feldspath, Kalk und Alkali und nicht durchscheinend. Die an Thonerde reichen Massen enthalten bis 75 % Thonsubstanzen, etwa 20 % Quarz und 5 % Feldspath oder Kreide, die an Thonerde ärmeren Massen enthalten 50 bis 80 % Quarz, 45 bis 15 % Thonerde und 5 % Feldspath oder Kreide. Zu den ersteren Massen benutzt man magere Kaoline, zu letzteren fette, plastische, weiss brennende Thone. Zum Färben dienen eisenhaltige Thone oder farbige Fritten. Das Steingut wird zuerst bei 1300 bis 1450° gebrannt, dann mit der Glasur bei etwa 1000°. Die Glasur ist ein bleihaltiges, alkalireiches Glas und wird wegen ihres Lichtbrechungsvermögens besonders für farbenprächtige Malereien unter der Glasur benutzt. Seger hat für Gebrauchsgegenstände sehr harte Glasuren, aus Alkalien, CaO, Al_2O_3, SiO_2 und B_2O_3 bestehend, angegeben, die ebenfalls bei 1000° aufgebrannt werden.

Fayence (englisches Steingut) nach der Stadt Faenza in Mittelitalien benannt, wo derartige Gefässe vorzugsweise gefertigt wurden. Im 9. Jahrhundert fertigten die Araber in Spanien Fayence. Von dort kam sie nach der Insel Majorka (Majolika), im 13. Jahrhundert nach Italien und im 16. Jahrhundert wurde sie in Deutschland hergestellt. Man versteht unter Fayence poröse Thonwaren, welche auf erdigem, weichem Scherben vorzugsweise deckende Glasuren besitzen. Die Masse besteht aus kalkreichem Töpferthon und braust nach dem Brennen mit Säuren auf, die Brenntemperatur ist erheblich niedriger als die des weissen Steinguts, es genügt etwa 1000° für das Garbrennen und das Aufbrennen der Glasur. Letztere ist bleihaltig, durch Zinnoxyd undurchsichtig und oft durch Metalloxyd gefärbt.

Töpfergeschirr wird aus gemeinem Töpferthon (Weisstöpferei) oder aus ziemlich feuerbeständigem Thon (Brauntöpferei: Bunzlauer, Waldenburger Geschirr) unter Zusatz von Sand, Feuerstein, Kreide, Chamotte, Steinkohlenasche hergestellt, bei schwachem Feuer gebrannt und gewöhnlich mit Bleiglasur (aus Bleiglanz und Lehm), seltener mit bleifreier Glasur unter Anwendung von Wasserglas und Calciumborat versehen. Das Töpfergeschirr wird nur einmal gebrannt.

Terrakotta, zu Ornamenten benutzte gebrannte Thongegenstände, die oft durch Zusätze gefärbt werden und deren Masse zur Vermeidung von Rissen und zu starkem Schwinden bisweilen bis zur Hälfte mit schon gebranntem und gepulvertem Thon (Chamotte) versetzt wird.

Mauersteine (Backsteine, Ziegel) werden aus sehr verschiedenem Thon dargestellt. Man verwendet Alluvialthone, die bis 25 % $CaCO_3$ enthalten, und Braunkohlenthone mit nur 2 bis 3 % Ca und MgO (als Silikate). Ein wetterfester Ziegel soll nicht über 28 % Kalk (als $CaCO_3$ berechnet) enthalten. Gröbere Kieselgerölle und grössere Stücke von Kalk und Gips wirken sehr nachträglich. Erstere vergrössern beim Brennen ihr Volumen und zersprengen den Stein, da der Thon sich im Gegentheil zusammenzieht. Kalk und Gips verlieren beim Brennen CO_2 resp. H_2O, ziehen später H_2O an und sprengen in Folge dessen ebenfalls den Stein. Eisenkies hinterlässt Eisensulfuret, dieses bildet an der Luft $FeSO_4$, welches auswittert und den Stein mürbe macht. Zur Entfernung der schädlichen Beimischungen wird der Thon geschlämmt, durch ein Walzwerk getrieben etc. Zu fetter Thon erhält einen Zusatz von Sand, um ihn magerer zu machen. Die geformten Steine werden getrocknet und gebrannt. Je kalkärmer und thonreicher ein Thon ist, desto höheres Feuer verlangt er, bis er klingend wird. Bei Gegenwart von Flussmitteln können die Steine bei niederer T. gebrannt werden. Besondere Aufmerksamkeit fordert der kalkreiche Thon, der bei beginnender Sinterung alsbald auch Schmelzungserscheinungen zeigt.

Klinker sind bis zur halben Verglasung gebrannt, sie saugen wenig H_2O auf und sind in der Regel grünlich oder dunkelbraun mit glasigem Bruch.

Die Frostbeständigkeit der Mauersteine beurtheilt Tetmajer (Mitth. d. Anstalt z. Prüfung von Baumaterialien in Zürich. **1884**. 48) nach dem Verhältniss der Druckfestigkeiten, welche für den Stein im trocknen und mit H_2O gefüllten Zustand ermittelt wurden (Rühne, W. J. **1883**. 624). Nach Braun frostbeständig, wenn seine Zugkraft grösser ist als die Expansionskraft des bei der Eisbildung in den Poren enthaltenen Wassers, und da diese für 1 kg H_2O $79{,}25 \times 425 = 33681$ Meterkilogramm beträgt, so ist der Stein nach Braun frostbeständig, wenn die in 1 ccm desselben enthaltene Menge H_2O beim Gefrieren nicht eine Kraft hervorbringt, die grösser ist als die Zugfestigkeit für 1 qcm. Nach Olschewsky (Centralanz. f. Z. **1887**. 95) ergab ein Thon bei

Brenn-T.	Porosität	Zerreissungsfestigkeit
ca. 700°	11,23 %	16,5 kg auf 1 qcm
„ 800°	10,56 „	22,4 „ „ 1 „
„ 850°	10,22 „	25,2 „ „ 1 „
„ 900°	9,53 „	30,5 „ „ 1 „
„ 960°	8,16 „	44,2 „ „ 1 „
„ 1050°	2,11 „	59,5 „ „ 1 „

Bei 800 bis 850° gebrannte Steine waren frostbeständig, nicht aber Verblender, die bei derselben T. gebrannt waren und gleiche Festigkeit und Porosität zeigten. Es kommt darauf an, dass auch die Ober-

fläche möglichst porös sei. Steine mit dichter bez. glasirter Oberfläche erliegen leichter dem Frost.

Ausblühungen. Die weissen Ausschläge der Ziegelsteine bestehen, bei schwachem Brande besonders aus Sulfaten von Mg, Ca, Na, aus NaCl oder Natriumbikarbonat, welche schon im Thon enthalten waren oder durch das H_2O zugeführt wurden. Grüne Ausschläge auf hellen Steinen an feuchten Orten rühren meist von Algen her, bisweilen auch von einem Gehalt des Thones an Cr. Nach Seger zeigten Steine aus Braunkohlenthon von Wittenberg sehr intensive goldgelbe, mikroskopisch kleine Salzanhäufungen, welche theilweise eine grüne Färbung annahmen. Diese Steine enthielten 0,16 % in H_2O lösl. Salze, welche neben Alkalien, Al_2O_3, FeO_3, MgO, SiO_2, H_2SO_4, Cl noch 29,43 % Vanadinsäure und 1,12 % Molybdänsäure enthielten. Die gelb gefärbten Ausschläge bestanden aus vanadinsaurem Kali und waren durch die Molybdänsäure grünlich beschlagen. Schwarze Flecken bestehen meist aus Pilzen, welche als Begleiter der Auswitterungen von Calciumkarbonat- und -Sulfat häufig auftreten. Eine Salzauswitterung an gelben Ziegelsteinen der königl. Glasmalerei in Charlottenburg bestand nach Aron (Thonind.-Ztg. **1887**. 231) aus Gips 18,88 %, Bittersalz kryst. 70,56 %, Unlösl. 1,22 %.

Feuerfeste Steine werden zum Theil aus Material gefertigt, welches 98 bis 99 % SiO_2 enthält (Dinasbricks). Zu basischen feuerfesten Steinen benutzt man Thon, der 85 bis 100 % Aluminiumsilikat und möglichst wenig CaO, FeO und Alkalien enthält. Zur Steigerung der Strengflüssigkeit und zur Verringerung des Schwindens mischt man ihn mit gebranntem Thon (Chamotte), Kohle, Koaks etc. Die Korngrösse der Chamotte spielt bei der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel eine bedeutende Rolle. Je kleiner das Korn, desto dichter, aber auch weniger widerstandsfähig sind die Steine. Man brennt die feuerfesten Steine bei etwa 1500°. Je früher ein Thon dicht wird bei gleichzeitig hoher Feuerfestigkeit, um so weniger wird er von Flugasche etc. angegriffen. Sehr schädlich wirkt Fe_2O_3 auf feuerfeste Steine, weniger schädlich sind SiO_2, P_2O_5 und die Oxyde des Mn.

Zusammensetzung feuerfester Steine.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2
Thon von Dowlais	63,09	29,09	0,42	0,66	2,88	1,42	0,31	2,21
Steine aus den Kupferschmelzöfen in Wales	88,1	4,5	1,2	—	6,1	—	—	—
in Pembroke	88,43	6,90	3,40	—	1,50	—	—	—
zu Hohöfen	69,3	29,5	—	—	2,0	—	—	—
zu Flammenöfen	77,6	19,0	—	2,8	0,3	—	—	—

Aus der Masse für feuerfeste Steine fertigt man auch Futter für Oefen in Kreissegmenten, Platten, Kapseln für das Brennen von Porzellan und Steingut, Muffeln für das Einbrennen von Porzellanfarben, Glasmalerei etc., mannigfache Gefässe und Apparate für chemische Fabriken, Gasretorten etc.

Feuerfeste Steine werden auch aus Dolomit, Kalkstein und bei Weissglut gebrannter MgO mit oder ohne Zusatz von (5 %) Thon als Bindemittel hergestellt. Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine schrumpfen bei höchster Weissglut um 24 %, Steine aus scharf gebrannter MgO um 4 %. Letztere sind auch gegen Schlacken der Eisenhüttenprozesse viel widerstandsfähiger als die anderen. Alle Stoffe, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine mindern, vermehren auch das Schrumpfen derselben.

Schmelztiegel dürfen bei hoher T. weder schmelzen noch sintern, müssen schroffe Temperaturwechsel ertragen können und auch gegen Flussmittel etwas beständig sein. Sie bestehen meist aus Thon und Graphit, zuweilen aus Speckstein, Kohle, Thonerde u. s. w. Die hessischen Schmelztiegel (Grossalmeroder Tiegel) werden aus 1 Thl. Thon (71 SiO_2, 25 Al_2O_3, 4 Fe_2O_3) und 0,33 bis 0,5 Quarzsand gefertigt. Sie sind porös, sehr grobkörnig und werden von Alkalien und PbO durchlöchert. Chamottetiegel bestehen aus Thon mit Quarzsand, Chamotte etc., Graphittiegel aus 1 Thl. feuerfestem Thon mit 3 bis 4 Thln. Graphit, sie ertragen den stärksten Temperaturwechsel und schwinden höchst selten. Englische Tiegel bestehen aus 2 Thln. Stourbridgethon und 1 Thl. Koaks. Auch aus CaO, MgO, Bauxit und Gaize, einer sehr SiO_2-reichen Felsart, werden Schmelztiegel angefertigt.

Glasuren. Die zur Herstellung der Glasuren dienenden Materialien werden fein gemahlen, gemischt und dann im trockenen Zustande benutzt (Bestäuben) oder mit Wasser zu einer Milch angerührt, in die man die Gegenstände eintaucht oder mit der man sie begiesst. Manche Glasuren entstehen durch Einwirkung von Dämpfen auf den Thon zu Ende des Brandes. Die Substanz der Dämpfe wird ganz oder theilweise unter Silikatbildung auf dem Thon fixirt. Bringt man NaCl in den Ofen und wirft gleichzeitig auf die Feuerung grünes Holz, so dass sich Wasserdampf entwickelt, so wird der Dampf von NaCl in HCl und NaOH zersetzt, welches letztere sich auf den Thon niederschlägt und ein Silikat bildet. Kleidet man die innere Wandung der Kapseln mit Pottasche, PbO und NaCl aus, so erhält man Dämpfe von $PbCl_2$ und NaCl, welche mit der SiO_2 des Thons eine zarte Glasschicht bilden. Auch B_2O_3 wird zu derartigen Glasuren benutzt.

Das Glasiren durch Eintauchen wird beim verglühten Porzellan, bei der feinen Fayence und öfters auch bei Töpferzeug angewendet. Die so zu glasirenden Gegenstände müssen vorher einem gelinden Brande ausgesetzt werden, damit sie die Glasurbrühe rasch aufsaugen können. Das Glasiren mittelst Bestäuben findet nur bei gröberen Waaren Anwendung und zwar wird auf die frisch geformten, noch feuchten Gegenstände Bleiglätte, Mennige oder Bleiglanzpulver (Glasurerz) gebeutelt. Auch ein Gemenge von Zinkblende und Na_2SO_4 wurde zum Aufbeuteln empfohlen.

Das Glasiren durch Begiessen findet meist bei nicht porösen Geschirren Anwendung (Frittenporzellan und englisches Porzellan), auch bei Töpferzeug und Fayence.

Man unterscheidet Erdglasuren, bleihaltige Glasuren, Emailglasuren und Lüsterglasuren.

Erdglasuren sind durchsichtige Gläser aus SiO_2, Al_2O_3 und Alkalien geschmolzen, und entsprechen meist der Formel: 1 RO . 1 bis 1,25 Al_2O_3 . 10 bis 12 SiO_2. Höchst strengflüssig, schmelzen gewöhnlich bei denselben Tn., bei welchen die Masse ihre Gare erhält (Glasuren des harten Porzellans). Seger (W. J. **1882**. 610) setzt als Grenzwerthe für die Glasuren für gewöhnliches Irdengeschirr und die feine Fayence die Formeln: 1 RO . 1,5 SiO_2 — 1 RO . 3 SiO_2 (leichtschmelzbarste Glasur); für deutsches und englisches Steingut: 1 RO . 0,1 Al_2O_3 . 2,5 SiO_2 — 1 RO . 0,4 Al_2O_3 . 4,5 SiO_2; für Porzellan: 1 RO . 0,8 Al_2O_3 . 8 SiO_2 — 1 RO . 1,25 Al_2O_3 . 12 SiO_2. Die Glasur für Segerporzellan entspricht der Formel: 1 RO . 5 Al_2O_3 . 5 bis 6 SiO_2. Für Porzellane mit niederen Schmelzpunkten werden Zusätze von alkalischen Erden (CaO, BaO, SrO) gemacht, so dass ein Alkalikalk-(SrO, BaO)-Thonerde-Glas entsteht (Lauth und G. Dutailly, Bl. **49**. 429, 584, 596; **52**. 221; Monit. scient. **1888**. 513, 1017; Zeitschr. f. ang. Chem. **1888**, 572). Je nach dem Verhältniss der Silikate unter einander erhält man Glasuren von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedenem Ausdehnungsvermögen. In jeder Gruppe bringt die Base mit dem höchsten MG. die beste Schmelzbarkeit hervor.

Glasuren, welche nur Ca enthalten, sind weniger durchscheinend als die mit Alkali, sie sollen leicht Blasen geben. Ersetzt man Ca durch Ba, so wird die Glasur etwas leichter schmelzbar, theilweise glatt und durchscheinend, jedoch dem Spritzen unterworfen. Sr-Glasur zeigt dieselben Eigenschaften, ist schwerer schmelzbar, spritzt aber weniger (Zeitschr. f. angew. Chem. **1888**. 572).

Erdglasuren von verschiedener Zusammensetzung, meist aus Thonerdesilikat (und Borat) mit mehr oder weniger Kalk oder Baryt und Alkali kommen auch in der Steinzeug- und Fayencefabrikation vor, namentlich barythaltige, doch überwiegen die bleihaltigen Glasuren. Für Steingut benutzt man auch Mergel, Eisenschlacken, Basalt, unter Zusatz von Pottasche, Salpeter und Borax (Holzschuher, Lab. des bayr. Gew.-Museums; W. J. **1876**. 672), für Bunzlauer Geschirr leicht schmelzbaren Ziegellehm mit Pottasche, auch mit Soda und Borax. Gute Erdglasuren sind sehr dauerhaft, widerstandsfähig gegen Säuren und Salze. Gute Barytglasuren geben an saure Flüss. kein Ba ab.

Bleiglasuren bestehen aus leicht schmelzbarem Bleithonerdeglas und werden aus Mennige, Bleiglätte, Quarz und Thon, die geringeren aus Bleiglanz hergestellt, auch erhalten sie zur Färbung Zusätze von Fe, Cu, Mn. Je nach der Beschaffenheit der Thone muss auch die Zusammensetzung der Glasur sich ändern. Bei hinreichend hoher T. sättigt sich das PbO vollständig mit SiO_2 und die Glasur gibt dann an Säuren kein Pb ab. Französisches Frittenporzellan schwärzt sich dagegen ohne Weiteres durch Schwefelleberlsg. Häufig werden für ordinäres Töpfergeschirr sehr bleireiche Glasuren angewandt, die leicht schmelzen und deshalb Ersparniss an Brennmaterial gestatten. Solche Glasuren geben sehr leicht Pb ab. Werden die Materialien zur Glasur gut gemischt, wird nicht zu viel PbO angewandt und wird die Glasur gut eingebrannt, so ist sie unschädlich. Eisen- und kalkreicher Thon ist aber so leicht schmelzbar, dass er die für Herstellung einer tadellosen Bleiglasur erforderliche T. gar nicht erträgt, er muss daher eine sehr leicht schmelzbare, bleireiche Glasur erhalten, die gefährlich ist. Der-

artiger Thon brennt sich mehr oder weniger roth. Auf reinerem, schwer schmelzbarem Thon, der sich hellgelb, fast weiss brennt, kann man aus 60 Bleiglätte, 10 weissbrennendem, quarzhaltigem Thon und 10 Quarzsand (auf der Glasurmühle nass vermahlen) eine gute Bleiglasur erzeugen, wenn man 4 bis 5 Stunden bei 1100 bis 1200° brennt.

Emailglasuren sind undurchsichtige, weisse oder gefärbte Bleigläser, die Zinnoxyd, nach Seger auch As, Sb, Calciumphosphat und Thonerde enthalten. Sie werden gewöhnlich aus Blei- und Zinnoxyd, Sand, NaCl und Na_2CO_3 hergestellt. Sie sind meist leicht schmelzbar und sollen die Farbe des Scherbens verdecken. Die Mischung von Blei- und Zinnoxyd (Aescher, Calcine) wird durch oxydirendes Schmelzen einer Bleizinnlegirung (100 Pb, 15 bis 40 Sn) gewonnen. Zur Verdeckung des gelben Tons, den ein geringer Gehalt an Fe erzeugt, setzt man wenig Braunstein zu. Diese Glasuren sind oft dem Scherben schlecht angepasst und zeigen dann viele Haarrisse, auch geben sie oft leicht Pb an saure Flüssigkeiten ab.

Lüster sind meist Erd- und Alkaliglasuren, sie sollen die Masse mit einer sehr dünnen Schicht überziehen, um sie undurchdringlich zu machen; auch werden sie oft zur Dekoration der Thonwaaren farbig hergestellt.

Goldlüster ist minder glänzend als Glanzgold und wird mit Schwefelgold oder mit Knallgold und Schwefelbalsam hergestellt. Burgoslüster ist sehr zarter Goldlüster auf Druck oder Malerei; er färbt die Glasur rosenroth. Platinlüster wird mit Platinchlorid und einem ätherischen Oel oder Schwefelbalsam hergestellt, gelber Lüster in derselben Weise mit AgCl in reduzirender Atmosphäre; auf blauem Grunde bildet er den grünen Kantharidenlüster. Kupferlüster gleicht dem Burgoslüster und ist wohl mit Kupferoxydulsilikat hergestellt. Bleiglasur gibt in reduzirender Atmosphäre Regenbogenfarben (Bleilüster), an deren Bildung wohl auch reduzirtes Fe_2O_3 sich betheiligt. Sie können durch gleichzeitige Erzeugung von Silberlüster prachtvoll nuancirt werden.

Die Flowing colours, welche dem Geschirr den Schein einer gewissen Durchsichtigkeit verleihen, erzeugt man, indem man die Kapseln, in denen die Gegenstände gebrannt werden, innen mit einem Gemenge von $CaCl_2$, $PbCl_2$ und Thon ausstreicht und kleine Gefässe mit färbenden Metalloxyden in die Kapseln stellt. Es verflüchtigen sich Metallchloride, welche einen zarten farbigen Hauch auf dem Thon erzeugen. Diese Flowing colours werden besonders mit Kobaltoxyd auf mit letzterem bedrucktem Geschirr angewandt, sie geben dem aufgedruckten Muster ein verschleiertes, zerfliessendes Ansehen und färben auch den Grund schwach blau.

Lauth und Dutailly (l. c.) haben auch Zinkglasuren aus alkalischen Erdbasen und ZnO hergestellt. Ferner führten sie Borate, Fluoride und Phosphate in die Silikate ein. Mit borsauren Alkalien und borsaurem Kalk wurden gute Glasuren von leichter Schmelzbarkeit erhalten (Herstellung gefärbter Glasuren). Fluorcalcium erhöht die Schmelzbarkeit mehr als Kalk, gibt klare Glasuren, in denen sich

färbende Metalloxyde leicht auflösen. Die Phosphate lieferten keine brauchbaren Resultate.

Glasurfehler. Seger (W. J. **1880**. 492; **1881**. 508; **1882**. 610; **1883**. 609; **1884**. 653) unterscheidet ausser den Fehlern, welche bei der Bearbeitung vorkommen, drei Glasurfehler: das Abblättern, Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur.

Das Abblättern kann durch Thonstaub, Flugasche und dergl., welche zwischen Glasur und Scherben eingelagert sind, hervorgerufen werden. Dieser Fehler tritt dort hauptsächlich auf, wo die farbige Glasur (z. B. Zinnemail) auf den Scherben aufgetragen wird.

Das Haarrissigwerden und gewaltsame Abspringen der Glasur beruht auf einer ungleichen Ausdehnung des Scherbens und der Glasur. Zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Scherben, so entstehen Haarrisse, im anderen Falle springt die Glasur ab. Gewöhnlich tritt das Haarrissigwerden bei schwachem Brande auf, und nimmt bei stärkerem allmählich ab. Zur Beseitigung dieses Fehlers macht man die Glasur schwerflüssig, brennt den Scherben stärker oder macht ihn reicher an Quarz. Das Abreissen kann man durch Anwendung von leichter schmelzbaren Glasuren verhindern.

Farbige Glasuren für hartes Porzellan sind wegen der hohen T. beim Brennen und der reduzirenden Beschaffenheit der Ofengase schwer herstellbar. Setzt man der normalen Glasur färbende Metalloxyde zu, so wird deren Zusammensetzung wesentlich alterirt, die Glasur wird leichter schmelzbar, haarrissig und löst sich leicht vom Scherben ab. Dies Verfahren ist deshalb nur bei Metalloxyden von sehr grosser Färbekraft anwendbar, von denen ein sehr kleiner Zusatz genügt. Rationeller ändert man die farbig zu machenden Glasuren in der Weise ab, dass man die farblosen Flussmittel durch äquivalente Mengen färbender Metalloxyde ersetzt. Dies ist aber nur innerhalb enger Grenzen möglich, da die Glasur überhaupt nur 8 bis 11 % solcher Flussmittel enthält. Der reduzirenden Ofengase halber ist man überdies auf Co, Cr, Fe, Mn, Au, Pt, Ir beschränkt. Viel günstiger gestaltet sich die Sache bei der Glasur des Segerporzellans, die grösseren Zusatz von Metalloxyden verträgt und sich auch bei oxydirender Flamme einbrennen lässt. Man ersetzt CaO durch äquivalente Mengen von Manganoxyden (Co, Ni, Cu) und Al_2O_3 durch äquivalente Mengen von Sesquioxyden (Fe, Cr, Mn, U). Derartige Glasuren haben nahezu gleichen Schmelzpunkt und lassen sich also in einem Feuer brennen. Auch das Kupferoxydulroth (Chinesischroth) lässt sich auf Segerporzellan herstellen (W. J. **1884**. 682). Gelbe Glasuren erzeugt man durch Uranverbindungen (bis 8 %), blaue durch Kobaltoxyd (5 bis 16 %), rothe durch Pinkfarbe (8 %), und Goldchlorid (1 %), violette aus Pinkglasur mit Kobaltoxydglasur, grüne durch CuO oder Cr_2O_3 (2 %), meergrüne durch Fe in reduzirender Flamme, braune durch Braunstein (4 bis 8 %), braungraue durch NiO, schwarze durch Uranverbindungen in reduzirender Flamme, türkisblaue durch thonerdefreie, CuO, BaO und Alkalien enthaltende Mischungen. Für kupferrothe und geflammte Scharffeuerglasuren empfehlen Lauth und Dutailly (Monit. céram. **19**. 237; Thonind.-Ztg. **1889**. 712) eine wenig CaO und Al_2O_3 haltige alkalireiche Glasur unter Zusatz von

Borax, welcher das Haarrissigwerden verhindern soll. Das Entwickeln des Roth wird nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch die Borsäure, die als Lösungsmittel wirkt, begünstigt. Um während des Brandes und des Kaltwerdens das Cu vor Oxydation zu schützen, soll man Zinnoxyd hinzufügen. Die besten Resultate lieferten folgende Mischungen:

	I	II
Pegmatit	40 Thle.	40 Thle.
Sand	40 "	44 "
Kreide	18 "	12 "
calc. Borax	12 "	— "
Soda	6 "	24,5 "
Kupferoxyd	6 "	6 "
Zinnoxyd	6 "	3 "

Nach Lauth und Dutailly beruht die Rothfärbung auf einer Ausscheidung von metallischem Cu, nach Seger (Thonind.-Ztg. **1889.** 671. W. J. **1890.** 762) bewirkt Kupferoxydulsilikat die Färbung und ist nur ein Kupfergehalt von 0,5 bis 1 % nöthig.

Das Kaga-Roth der japanischen Porzellane ist eine reine Eisenfarbe. Nach Stein (W. J. **1888.** 811) besteht das Email aus: 28,01 SiO_2, 1,91 Al_2O_3, 10,56 Fe_2O_3, 46,12 PbO, 4,27 K_2O, 1,97 Na_2O.

Altorientalische Emails von türkisblauer Farbe untersuchte J. Boeck (J. pr. **40.** 158).

Porzellanmalerei. Die Porzellanfarben sind gefärbte Gläser oder Glasmassen, welche zum kleineren Theil unter der Glasur zur Anwendung kommen (Scharffeuerfarben), da die meisten Metalloxyde, die als färbende Substanzen dienen, bei der T. des Glasirens sich zersetzen oder sich verflüchtigen. Man bringt sie deshalb auf der Glasur an und schmilzt sie in der Muffel auf (Muffelfarben). Man benutzt hauptsächlich Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett, Gelb; Chromoxyd für Grün; Kobaltoxyd und Kaliumkobaltnitrit für Blau und Schwarz; Uranoxyd für Orange und Schwarz; Manganoxyd für Violett, Braun, Schwarz; Iridiumoxyd für sehr reines Schwarz, welches beim Verdünnen Grau liefert; Titanoxyd und Antimonoxyd für Gelb; Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth; Ferrochromat für Braun; Bleichromat für Gelb; Baryumchromat für Gelb; Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe; Goldpurpur für Purpur und Rosenroth. Als Scharffeuerfarben eignen sich Uranoxyd für Schwarz; Kobaltoxyd für Blau; Chromoxyd für Grün; Mangan- und Eisenoxyd für Braun und Schwarz; Titanoxyd für Gelb; Nickeloxyd für Olivengrün; Gold für Rosa; Iridium und Platin für Schwarz und Grau. Manche dieser Farben brauchen nur mit dem Flussmittel zusammengerieben zu werden, andere muss man mit dem Flussmittel schmelzen, um die Farbe zu erzeugen (Schmelzfarben) oder fritten (Frittefarben). Die dauerhafteste Vergoldung erzielt man mit gefälltem Au, welches mit basischem Wismuthnitrat in der Muffel aufgebrannt und dann polirt wird. Viel weniger haltbar ist das Glanzgold, welches mit einer Lsg. von Schwefelgold in Schwefelbalsam erzeugt wird. Es wird in viel dünnerer Schicht hergestellt und kommt glänzend aus der Muffel. Zum Versilbern benutzt man Silberkarbonat

mit basischem Wismuthnitrat; nach dem Aufbrennen muss das Metall polirt werden. Zum Verplatiniren kann man Platinmohr mit basischem Wismuthnitrat aufbrennen und poliren oder man verreibt Platinchlorid mit Rosmarinöl, verdünnt mit Lavendelöl und erhält durch vorsichtiges Einbrennen einen schön silberglänzenden Platinspiegel.

Fayence wird theils unter, theils auf der Glasur bemalt. Die niedrige T. beim Glasiren gestattet die Anwendung der meisten Farben unter der Glasur. Für rosen- und purpurrothe Färbungen benutzt man hier Pink colour, welche man durch Glühen von Zinnoxyd mit Kreide, Kieselsäure, Thonerde und Kaliumchromat erhält. Häufig wird Fayence bedruckt. Als schwarze Druckfarbe benutzt man eine Mischung von Hammerschlag, Braunstein und Kobaltoxyd oder Chromschwarz, als blaue Kobaltoxyd, welches mit Feuerstein und Schwerspath gemischt, gefrittet, gemahlen und mit einem Fluss aus Flintglas und Feuerstein versetzt wird. Als rothe Druckfarbe dient Pink colour. Auch Flowing colour und Lüster werden auf Fayence angewandt.

Ultramarin.

(Ursprünglich der, jetzt wohl allgemein das Ultramarin.)

Geschichtliches. Ursprünglich Bezeichnung für die aus dem Lasurstein (Lapis lazuli) dargestellte schöne blaue Farbe. Die Darstellung beschränkte sich auf die Trennung der blauen Masse von den werthlosen Bestandtheilen des Minerals, hauptsächlich auf mechanischem Wege. Die Ausbeute betrug ca. 2 bis 3 %. Da das Mineral an und für sich schon ziemlich selten und theuer war, stellte sich der Preis für die Farbe sehr hoch, zwischen 60 und 300 Thaler für 1 Pfund. Ende des vorigen Jahrhunderts begann man, sich für die Zusammensetzung des Ultramarins zu interessiren. Marggraff wies 1768 (Chym. Schr. I) nach, dass die Substanz nicht, wie bis dahin vermuthet wurde, Cu enthalte; er fand aber etwas Fe darin und glaubte, dieses sei Ursache der Blaufärbung. Guyton de Morveau (A. ch. **34.** 54) hielt Schwefeleisen dafür. Clément und Désormes fanden in den besten Sorten überhaupt kein Fe (1806, A. ch. **57.** 317). Während nun Einige eine Verbindung von Al_2O_3 mit Schwefelleber als färbendes Prinzip annahmen, kamen Andere wieder auf Fe zurück (Varrentrapp, P. A. **49.** 515, Whitney, P. A. **70.** 431 etc). Nach Ausführung der Analysen von Clément und Désormes, und nachdem einigemale in alten Schmelzöfen blaue Massen gefunden waren, die von bedeutenden Chemikern (wie Vauquelin 1814, A. ch. **89.** 88) für Lasurstein erklärt wurden, hielt man es für möglich, die kostbare Substanz künstlich herzustellen. 1824 setzte die Soc. de l'Enc. à Paris einen Preis von 6000 Franken auf die Erfindung, welcher 1828 Guimet zugesprochen wurde, obgleich er sein Verfahren geheim hielt. Im Anfange desselben Jahres war es auch zwei Anderen gelungen, Ultramarin herzustellen; zunächst Gmelin, der seine Vorschrift veröffentlichte und damit wohl den Anstoss zu allen späteren Arbeiten gab; sodann Köttig, Chemiker der Porzellanmanufaktur in Meissen, der es zufällig entdeckte (Heintze, J. pr. [2] **43.** 98). Es scheint übrigens, dass Ultramarin in geringen Mengen schon viel früher dargestellt wurde (Wagner, W. J. **1879.** 470, Anm. 3). Seit 1829 fabrizirte die Meissener Porzellanfabrik Ultramarin; 1834 wurde von Leverkus eine Fabrik in der Nähe von Köln errichtet; 1838 eine solche von Leykauf in Nürnberg und bald andere Fabriken in Frankreich. Jetzt

existiren in Deutschland zahlreiche bedeutende Fabriken. Zu dem anfangs allein hergestellten blauen Ultramarin kamen allmählich noch einige anders gefärbte, die auf ähnliche Weise gewonnen werden und daher den gleichen Namen erhalten haben.

Zusammenstellung älterer Analysen.

	Nosean		Hauyn		Lasurstein			Ultramarin	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Chlor	0,65	0,61	0,58	Spur	0,42	—	—	—	—
Schwefelsäure	9,17	7,40	12,60	12,07	5,89	3,22	5,67	—	4,68
Kieselsäure	35,99	36,52	35,60	34,36	45,50	45,33	43,26	35,8	47,31
Thonerde	32,56	29,48	27,41	28,30	31,76	12,33	20,22	34,8	22,00
Eisenoxyd	0,06	0,44	0,24	0,15	1,23	2,12	4,20	—	—
Kalk	1,11	1,35	12,55	7,36	3,52	23,56	14,73	3,1	1,55
Natron	17,84	23,04	9,12	18,92	9,10	11,45	8,76	23,2	12,06
Schwefel	—	—	0,24	—	0,95	?	3,16	3,1	0,19
Wasser	1,85	1,37	0,62	—	0,12	0,35	—	—	12,21

1, 3 und 5 von Varrentrapp; für das Fe_2O_3 stellte derselbe Fe in Rechnung. 2 und 4 von Whitney. 6 von Köhler nach Abzug des $CaCO_3$. 7 von Schulz nach Abzug des $CaCO_3$ und $MgCO_3$. 8 von Clément und Désormes. 9 von Gmelin.

Vorkommen. In dem seltenen Lasurstein, dem ähnlichen Hauyn, Sodalith, Ittnerit. Die isomorphen Minerale Hauyn, Sodalith und Nosean enthalten ein Doppelsilikat: $R_2O.SiO_2 + R_2O_3.SiO_2$, worin R_2O hauptsächlich Na_2O (Sodalith und Nosean) und CaO (Hauyn), R_2O_3 aber Al_2O_3 und Fe_2O_3 ist.

Nosean ist farblos, Sodalith farblos bis blau, Hauyn blau. Die blaue Farbe rührt von einer Substanz her, die identisch mit der im Lasursteine enthaltenen, dem Ultramarin, ist. Dieselbe blaue Masse wurde einigemale beim Abbruch alter Schmelzöfen gefunden.

Bildung. Ultramarin ist eine in der anorganischen Chemie sehr vereinzelt dastehende Verbindung, insofern als ihre Elementarbestandtheile zwar genau bekannt sind, nicht aber ihre Konstitution und die Bedingungen, unter denen sie sich bilden muss.

Bezüglich der Entstehung des Lasursteines hält es E. Büchner für möglich, dass derselbe durch Einwirkung von H_2S auf Natrolith $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$ entstanden ist, da letzteres Mineral, in H_2S oder CS_2 geglüht, Ultramarin gibt; ebenso eine Mischung aus Thon und Na_2CO_3 in geeigneten Verhältnissen. Nach älteren Versuchen wurde behauptet, zur Ultramarinbildung wäre SiO_2 nicht erforderlich (W. J. 1855. 116). Büchner erhielt allerdings beim Glühen von Natriumaluminat und Kohle eine hellblaue Masse, überzeugte sich aber, dass das für rein gehaltene Natriumaluminat SiO_2 enthielt. Den erwähnten früheren Versuchen werden wohl ähnliche Mängel angehaftet haben (B. 7. 990). Wurde Na mit Al und Si in H_2S erh. und die schwarze Masse nach

dem Auswaschen an der Luft geglüht, so entstand Ultramarin (Büchner, B. 12. 234).

Die Entstehung des Ultramarins aus den in der Praxis benutzten Materialien beginnt ohne Frage mit der Aufschliessung des Thones durch Na_2CO_3 oder durch das aus Na_2CO_3 und S resp. Sulfat und Kohle gebildete Natriumsulfid. Beim Glühen des Kaolins, $H_2Al_2Si_2O_8 . H_2O$ mit überschüssiger Na_2CO_3 entsteht unter Wasseraustritt ein durch Säuren zerlegbares weisses Silikat, nach Gmelin und Hoffmann: $Na_2Al_2Si_2O_8$. Dieses bildet im isolirten Zustande den Nephelin, resp. dessen Hauptbestandtheil; mit Na_2SO_4, NaCl etc. verbunden die Minerale der Hauyn- oder Lasuritgruppe.

2 Mol. dieses künstlichen Silikats vereinigen sich beim Glühen mit 1 Mol. Na_2S, welches im status nascendi aus der S abgebenden, rohen Glühmasse nascirenden S aufnimmt und in Ultramarin, $2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S$, übergeht. In gleich einfacher Weise erklärt sich die Entstehung der Mineralien jener Gruppe, als deren Glied das natürliche Ultramarin anzusehen ist.

Die Entstehung des Ultramarins aus dem Thone und seine Beziehung zu der genannten Mineralgruppe zeigt folgende Zusammenstellung nach Heumann (A. 233. 224):

Kaolin	$H_2Al_2Si_2O_8 . H_2O$
Kaolin mit Soda geglüht (Nephelin) . .	$Na_2Al_2Si_2O_8$
Hauyn (Nosean)	$2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2SO_4$
Weisses Ultramarin	$2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S$
Blaues Ultramarin	$2Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S_2$
Sodalith	$3Na_2Al_2Si_2O_8 . 2NaCl$

Eigenschaften. Das älteste künstliche Ultramarin war dem natürlichen sowohl in der Farbe als in anderen Eigenschaften sehr ähnlich; das natürliche ist aber gegen einige Reagentien, wie Essigsäure und Alaunlsg., widerstandsfähiger. Die übrigen neueren Ultramarine sind in der Farbe gänzlich von dem natürlichen verschieden. Zuerst wurde grünes, dann weisses und neuerdings rothes und gelbes dargestellt. Man unterscheidet jetzt folgende Hauptsorten:

1. Tiefblaues, kieselarmes (ältestes).
2. Hellblau grünliches mit lebhaftem Glanze.
3. Blauviolett bis röthlichviolettes, kieselreiches.
4. Grünes.
5. Weisses.
6. Violettes.
7. Rothes.
8. Gelbes.

Handelswerth haben vorläufig nur die drei oder vier ersten Sorten. Die vierte, grüne Sorte hat kaum irgendwelche Vortheile bezüglich Schönheit der Farbe vor anderen grünen Pigmenten. Das erste violette Ultramarin brachte 1859 die Nürnberger Ultramarinfabrik, nach Anleitung Leykauf's hergestellt, in den Handel. Die drei letzten Sorten sind noch wenig bekannt.

Die besten Sorten künstlichen Ultramarins sind schön tiefblau. Die hellere oder dunklere Nuance hängt von dem längeren oder kür-

zeren Mahlen und Schlämmen ab. Bei oberflächlicher Betrachtung ist zwischen verschiedenen guten Produkten in dieser Hinsicht kein Unterschied bemerkbar; ein solcher tritt aber hervor, wenn man die Proben auf weissem Papiere ausbreitet und glatt streicht. Nächst der schönen Färbung ist die Färbekraft (Deckkräftigkeit) von grösster Bedeutung für die Werthschätzung des Ultramarins. Dieselbe wird durch inniges Mischen (ohne starkes Drücken) einer kleinen Probe mit gebranntem Thone oder Alabaster, Ausbreiten auf gelbem Papiere und Vergleichen mit einer sogen. Normalmischung festgestellt. Auch die Feinheit des Kornes kommt in Betracht (Probe darauf s. Benner, D. **214**. 248). Ultramarin wird von gewöhnlichen indifferenten Mitteln nicht gelöst. Alkalische Flüss. lassen die Farbe völlig intakt, aber selbst sehr verd. Säuren zersetzen es unter Entwickelung von H_2S und SO_2 (vergl. weiter unten). Die Si-armen Ultramarine sind gegen Säuren und Alaunlsg. weniger widerstandsfähig als die Si-reicheren. Ultramarin kann auf Rothglut erh. werden, ohne zu leiden; in höherer T. wird es farblos und gibt dann mit Säuren SO_2. Durch Erhitzen in O oder Schmelzen mit KNO_3 oder $KClO_3$, sowie durch SO_2, nascirenden H und andere Reduktionsmittel wird es völlig entfärbt. Letzterenfalls wird es durch Oxydation zunächst wieder grün und dann blau. In Berührung mit metallischem Ag wird Ultramarin leicht zersetzt, was für die Verzierung von Buntpapieren von Wichtigkeit ist (siehe Tabelle S. 205).

Darstellung. Die älteren Vorschriften und Methoden haben nur noch historischen Werth. Nach Gmelin's Vorschrift, die zwar keinen praktischen Werth besass, wohl aber in wissenschaftlicher Hinsicht bedeutend war und die Grundlage für spätere Methoden abgab, wird NaOH mit gefällter Kieselsäure ges. und mit Thonerdehydrat vermischt. Man dampft zur Trockne, pulvert, setzt S hinzu und trägt die Mischung in kleinen Portionen in eine Schmelze aus calc. Na_2CO_3 und S ein, glüht schliesslich stark und lässt erkalten. Das Produkt wird abgeschlämmt. Schon Gmelin machte Versuche, statt der Thonerde und Kieselsäure Kaolin zu verwenden, erhielt aber keine befriedigenden Resultate. Auch fand er, dass die Anwesenheit von KOH die Ultramarinbildung hindert (Schw. **54**, 360; Handb. d. anorg. Ch. V. 2. 408.)

Wegen älterer Methoden s. Tiremon (J. pr. **26**. 310); Prückner (J. pr. **33**. 257); Brunner (J. pr. **38**. 124; P. A. **67**. 541; D. **100**. 266). Man arbeitete auf Grund der Analysen des natürlichen Ultramarins, ohne zu wissen, welche Bestandtheile erforderlich, gleichgültig oder schädlich waren. Seitdem diese Verhältnisse wesentlich an Klarheit gewonnen haben, sind die Methoden vereinfacht und verbessert. Die Materialien sind Thon, Na_2CO_3, S oder Thon, Na_2SO_4, Kohle (oder Harz). Aus der Verschiedenheit der Vorschriften ist zu schliessen, dass bestimmte Verhältnisse nicht unbedingt nöthig sind.

Gentele empfiehlt (D. **141**. 116; **142**. 351): Kaolin, H_2O-frei 100, calc. Na_2SO_4 83 bis 100, Kohle 17. Kaolin 100, calc. Na_2CO_3 100, Kohle 12, S 60. Kaolin 100, calc. Na_2SO_4 41, calc. Na_2CO_3 41, Kohle 17, S 13.

Fürstenau (D. **159**. 64; **202**. 446): Kaolin 100, calc. Na_2CO_3

90, S 100, Harz 6, Fichtenholzkohle 4 oder Kaolin 100, Na_2CO_3 90 bis 95, S 110 bis 120, Harz 10 bis 15, Kohle 10.

Stass (Bl. soc. Mulh. **35**. 111): Kaolin 100, calc. Na_2CO_3 60, S 50, calc. Na_2SO_4 40, Kohle 22.

Siehe ferner Robiquet (A. **10**. 91); Unger (D. **212**. 301).

Neben einer erprobten Vorschrift ist Reinheit der Materialien eine Hauptbedingung. Dieselben werden aufs Feinste gemahlen, gesiebt und in genau abgewogenen Mengen gemischt. Die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt in tiegelförmigen Gefässen oder Kapseln und in Oefen, die den kleinen Porzellanöfen ähneln. Durch das Brennen erhält man eine graue oder gelbgrüne gesinterte Masse, die mit H_2O vermahlen und gewaschen wird (Rohbrand). Dieses Produkt ist entweder als grünes Ultramarin fertige Handelswaare oder wird nun auf blaues verarbeitet (Feinbrand), was durch Erhitzen mit S bei niederer T. und unter Luftzutritt geschieht, wobei Na in Form von Na_2SO_4 austritt und später ausgewaschen wird. Das Rösten wird in kleinen eisernen Cylindern (deutsche Methode) oder in Muffeln (französische Methode) ausgeführt. Das fertige Produkt wird nass gemahlen und eventuell zur Erzielung hellerer Nuancen mit Thon oder Gipspulver gemischt. In einigen Fabriken stellt man blaues Ultramarin in einem Brande und in grossen Mengen auf einmal her. Im Uebrigen sind die Abweichungen der Methoden mehr technischer Natur (Fürstenau, D. **159**. 63; **202**. 446; **219**. 269).

Das Brennen ist die wichtigste und difficilste Operation in der ganzen Fabrikation. Wenn auch das Gelingen des Brandes hauptsächlich Erfahrungssache ist, so ist es doch zweckmässig, den Verlauf des Prozesses durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man bestimmt O und SO_2. Wünschenswerth wäre die Bestimmung des COS, wofür leider gute Methoden fehlen. Die Analyse des Ultramarins im Fabrikbetriebe beschränkt sich auf freie und gebundene Kieselsäure, Thonerde, Natron und Gesammtschwefel. Für viele wichtige Fragen, z. B. Feststellung der Güte der Rohmaterialien etc., ist ebenfalls die Erfahrung hauptsächlich massgebend (E. Büchner).

Die Sorten Tiefblau, Hellblau und Blauviolett unterscheiden sich durch kleineren oder grösseren Gehalt an SiO_2.

Weisses Ultramarin wurde zuerst von Ritter beobachtet (Dissert., Göttingen 1860; W. J. **1860**. 226). Nach dessen Annahme ist die grüne Färbung die Folge schon begonnener Oxydation. Werde die Luft beim Rohbrennen absolut abgehalten, so entstehe eine gelbe bis braune Masse, die nach dem Auslaugen einen fast farblosen Rückstand lasse, eine Verbindung von Natronthonerdesilikat mit Ein- oder Mehrfach-Schwefelnatrium. Letzteres wird durch HCl unter Abscheidung von S und H_2S, nicht aber von SO_2, zerlegt, im Gegensatze zu blauem Ultramarin, welches Sulfit und Thiosulfat (als unwesentliches Nebenprodukt) enthalte. Weisses Ultramarin geht beim Erhitzen bei Anwesenheit von O, SO_2 oder Cl in blaues über; ein Theil Na tritt aus, womit eine höhere Schwefelungsstufe des zurückbleibenden entsteht; gleichzeitig wird etwas S oxydirt und gibt Sulfit und Thiosulfat. Umgekehrt erhält man durch Zuführen von Na, also durch

Schmelzen mit Na_2CO_3 und Kohle, aus dem blauen weisses Ultramarin. Gegentheilige Ansichten Philipp's (B. 9. 1109; **10.** 1227; A. **184.** 132; **191.** 1) wurden durch Böttinger (B. **182.** 311), R. Hoffmann (A. **194.** 1) widerlegt.

Rothes Ultramarin wurde 1873 von G. Scheffer (B. **6.** 1450) und E. Büchner (D. **231.** 446) beobachtet. Es bildete sich bei Darstellung des blauen Ultramarins im Muffelofen an sehr heissen und der Luft sehr ausgesetzten Stellen. Es enthält weniger Na und mehr Al als blaues. Bildet sich auch beim Leiten von HNO_3- oder HCl-Dampf über violettes Ultramarin bei 130 bis 150° (Zeltner, B. **8.** 259, 353).

Gelbes Ultramarin entsteht nach Scheffer bei unterdrückter Ultramarinbildung und geht im fortschreitenden Processe in rothes, dann in blaues über. Wird rothes Ultramarin nur wenig über 360° an der Luft erh., so geht es fast augenblicklich in gelbes über (C. Grünzweig; R. Hoffmann, A. **194.** 1).

Nach Büchner (B. **7.** 990) entstehen gelbes und rothes Ultramarin aus dem blauen durch Oxydation, z. B. beim Erhitzen in O, oder mit SO_3 auf 300 bis 400°. Anfangs wird das Ultramarin roth, dann gelb. Wird über noch nicht fertiges Ultramarin bei 410° getrocknetes Cl geleitet, so entsteht zunächst ein grünes, dann ein röthlich-gelbes Produkt. Aus diesem lässt sich durch Behandeln mit Alkalihydraten oder -Karbonaten alles Cl entfernen und man erhält violettes Ultramarin (Zeltner l. c.).

Dieses bildet sich auch beim Erhitzen von blauem Ultramarin mit Lsgn. von $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4NO_3, NH_4Cl, $NaNO_3$, sowie beim Darüberleiten von Cl und H_2O-Dampf oder HCl, Luft und H_2O-Dampf bei 180 bis 230°. Violettes Ultramarin kann in rothes übergeführt werden (s. oben). Violettes ist demnach ein Zwischenglied zwischen Ultramarinblau und Ultramarinroth, ähnlich wie grünes zwischem weissem und blauem.

Silberultramarin. Beim Behandeln von blauem Ultramarin mit einer Lsg. von $AgNO_3$ entsteht ein grünes Produkt, welches unverändertes Ultramarin, metallisches Ag und Silberultramarin enthält, ein Ultramarinblau, in dem an Stelle von Na Ag eintrat (Unger, D. **212.** 224. 301; Philipp, B. **10.** 1227). Rein erhält man dies durch Erhitzen von Ultramarin mit gesättigter Ag-Lsg.; die blaue Farbe geht zunächst in Dunkelgrün, dann in Gelbgrün über. Nach hinreichendem Erhitzen ist nur metallisches Ag nebenbei vorhanden, welches in Jodsilber übergeführt und mittelst KCN entfernt wird.

Das reine Produkt stellt ein intensiv gelbes, gleichartiges Pulver dar (Heumann, C. **10.** 991, 1888; **12.** 60; A. **199.** 253). Erwärmt man Silberultramarin mit verd. HCl oder behandelt man es mit kalter verd. HNO_3, so wird es leicht zersetzt, ohne H_2S zu entwickeln, sondern Ag_2S und AgCl scheiden sich ab, und zwar mit 0,33 des Ag-Gehalts als Ag_2S und 0,66 als AgCl. Zerlegt man es durch NaOH, so treten 0,66 vom Ag als Ag_2O aus und 0,33 als Ag_2S.

Daraus geht hervor, dass das darin enthaltene Silberaluminiumsilikat doppelt so viele Atome Ag hat, wie das daranhängende Ag_2S (Heumann, A. **201**. 262).

Forcrand und Ballin (Bl. soc. chim. 1878. **30**. 112) erhielten Silberultramarin auf ähnliche Weise wie Heumann; sie geben aber an, beim Zerlegen mit Säure würden SO_2 und HS_2 entwickelt. Durch anhaltendes Kochen mit NaCl-Lsg. vermochten sie auch nur 0,66 des Ag durch Na zu ersetzen; dagegen sämmtliches Ag beim Schmelzen mit NaCl, wodurch aber die Farbe verändert wurde.

Auch mit KCl, $MgCl_2$ und $ZnCl_2$ konnten ähnliche Umsetzungen erzielt werden. Ammoniakalische Lsg. von AgCl führt blaues Ultramarin in eine gelbe Verbindung über, die durch Erhitzen grün, in HCl-Gas lasurblau wird und vermuthlich 0,66 Na durch Ag ersetzt enthält. Wird grünes Ultramarin in gleicher Weise mit $AgNO_3$ behandelt, so erhält man eine gelbe Verbindung, die dem Silberultramarin äusserlich gleicht, aber mit Jodalkalien nicht blaue, sondern grüne Alkaliverbindungen gibt (s. K- und Li-Ultramarin).

Forcrand (C. r. **88**. 30; B. **12**. 376) erhielt durch Erhitzen von Silberultramarin mit Aethyljodid auf 130^0 ein Aethylultramarin. Dasselbe war hellgrau und zersetzte sich mit Säuren unter Entwickelung von Aethylsulfid. Beim Erhitzen mit NaCl ging es in blaues Ultramarin über. Aehnliche Reaktionen gaben die Jodide anderer Alkoholradikale, sowie gewisse quaternäre Ammoniumjodide.

Kalium- und Lithiumultramarin. Wird Silberultramarin im Porzellantiegel mit einem Ueberschuss von Kaliumhaloid, am besten mit dem leicht schmelzenden KJ erhitzt, so hinterbleibt Kaliumultramarin, nach dem Auswaschen und Ausziehen des AgJ, als schön lasurblaues Pulver. Wurde das Silberultramarin vorher so lange an der Luft erh., bis es blassröthlich erschien, so erhält man bei obiger Behandlungsweise nicht blaues, sondern grünes Kaliumultramarin. Ein früher von Unger beschriebenes, mittelst KNO_3 hergestelltes Produkt war sehr unrein (Philipp, B. **10**. 1230).

In analoger Weise lässt sich mittels LiJ ein ausgezeichnet blaues Lithiumultramarin gewinnen. Dasselbe wird beim Erhitzen in lufthaltigem HCl pfirsichblüthroth (Heumann, A. **201**. 262).

Selen- und Tellurultramarin. Ultramarine, in denen sich Se oder T an Stelle des S befindet, wurden von Leykauf (W. J. **1876**. 555) dargestellt und später von Guimet (A. ch. ph. [5] **13**. 102; D. **221**. 222); Plicque (Bl. soc. chim. 1877. **28**. 518); D. Morel (Bl. soc. chim. 1878. **28**. 522) näher beschrieben. Selenultramarin ist braun und purpurroth, Tellurultramarin gelb und grün.

Näheres über Darstellung verschiedener neuerer Ultramarine siehe bei J. Wunder (Ch. Z. **1890**. 1119).

Anwendung. Natürliches Ultramarin soll heute noch, wenn auch in geringem Maasse, zur Herstellung feiner Malerfarbe dienen. Künstliches wird in sehr grossem Umfange angewendet, wo seinem Gebrauche nichts entgegensteht, was z. B. in der Porzellan- und Glas-

malerei der Fall ist. Es dient als Anstrichfarbe mit Kalk oder auf Kalkgrund; zum Färben und Verzieren von Tapeten, Papier, Holz- und Thonwaaren; als Druckfarbe für gewebte Stoffe. Bindemittel sind je nachdem Oel, Leim, Eiweiss, Traganth etc. Grosse Mengen werden als Waschblau sowie zum Bläuen von Garn, Papier, Zucker etc. verbraucht. In der Haltbarkeit steht es der Smalte und dem Kobaltblau nach, da es schon durch schwache Säuren zerstört wird.

Verfälschungen des Ultramarins sind hauptsächlich Gips (Alabaster), Talk und Thon. Ein Zusatz von Gips bis etwa 30 % ist für gewisse Zwecke (Anstreichfarbe) zu empfehlen, da das Ultramarin dadurch leichter mit Kalk und anderen Farbmaterialien mischbar wird. In betrügerischer Absicht werden oft über 80 % davon zugesetzt nebst Glycerin oder Syrup, um die ursprüngliche dunkle Färbung wiederherzustellen (Fürstenau, Deutsch. Ind. Z. **1879**. 163; Ch. Ztg. **1879**. 258).

Bestandtheile und Konstitution. Als wesentliche Bestandtheile des Ultramarins sind jetzt allgemein Al, Na, Si, S und O, resp. Substitute für Na und S, anerkannt, während alle übrigen Bestandtheile als zufällige oder vorläufig unvermeidliche Verunreinigungen anzusehen sind; ebenso ist ziemlich sicher, dass wenigstens das rein blaue (kieselarme) Ultramarin ein chemisches Individuum ist.

Sowohl das blaue wie das grüne Ultramarin werden durch HCl zersetzt. H_2S entweicht, in Lsg. gehen NaCl, Al_2Cl_6, SiO_2, als Rückstand hinterbleiben S, SiO_2 und schwerlösl. Al_2O_3, welches mechanisch darin war. Die Reaktion ergibt zweifellos, dass ein Silikat und Polysulfid vorliegen. Dieses Verhalten des Ultramarins ist jetzt die Grundlage für die analytische Untersuchung. Man zerlegt mittels HCl, bestimmt in der Lsg. SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, Fe_2O_3, CaO; im Rückstande S, (Sβ), SiO_2. Was übrig bleibt, ist, wie erwähnt, schwerlösl. Al_2O_3, wohl auch Sand. Ausserdem kommt noch der S (Sα) in Betracht, der als H_2S entweicht, sowie stets vorhandenes H_2O. Ausführliches über Ultramarinanalysen siehe bei R. Hoffmann (W. J. **1873**. 378), Goppelsröder und Dollfuss (Bl. soc. Ind. Mulh. **45**. 202), K. Heumann (A. **199**. 253; **203**. 174). Die Resultate der Analysen waren zuweilen ziemlich von einander abweichend, besonders so lange man noch nach ungenügenden Methoden arbeitete; aber auch bei annehmbarer Uebereinstimmung wurden doch die verschiedensten Schlüsse daraus gezogen.

Aeltere Analysen.

	Elsner		Stölzel		Breunlin			
	blau	grün	blau	grün	blau	blau	grün	grün
Kieselsäure	40,0	39,9	38,1	37,5	38,5	36,6	33,8	38,4
Thonerde	29,5	30,0	31,2	30,1	28,4	25,0	28,2	27,3
Natron	23,0	25,5	14,9	25,7	19,2	17,2	13,8	16,9
Natrium	—	—	—	—	1,9	3,2	5,5	5,3
Schwefel a	0,5	1,0	4,5	6,1	1,3	2,2	3,8	3,7
„ b	3,5	3,6			4,8	8,7	5,7	3,5
Schwefelsäure	3,4	0,4	3,5	0,7	3,0	2,0	0,6	0,5
Kalk	—	—	0,4	0,5	0,6	1,0	0,9	0,8
Eisenoxyd	1,0	0,9	0,7	0,7	0,6	0,9	0,9	0,6
Rückstand	—	—	—	—	2,0	2,8	0,9	1,7
	100,9	101,3	93,3[1]	101,3[2]	100,3	99,6	94,1	98,7

[1]) Ausserdem: Chlor 0,9. — [2]) Ausserdem: Chlor 0,4.

	Wilkens		Böckmann		Gentele		
	blau	blau	blau	blau	blau	blau	grün
Kieselsäure	36,7	36,3	38,9	37,9	40,4	39,7	39,5
Thonerde	24,0	24,8	28,8	25,9	25,8	31,0	30,4
Natron	18,1	20,2	16,1	18,7	20,7	19,7	23,1
Natrium	—	—	3,1	4,3	—	—	—
Schwefel a	12,1	14,5	2,1	2,4	1,3	1,7	3,2
„ b			7,5	10,0	6,6	4,1	3,1
Schwefelsäure	1,5	1,0	—	—	3,1	1,2	0,7
Kalk	1,2	0,5	—	—	1,2	0,6	1,3
Eisenoxyd	1,0	0,9	—	—	1,1	0,5	0,8
Rückstand	4,7	0,8	2,9	0,9	—	2,0[1])	—
	99,3	99,0	99,4	100,1	102,2	100,5	102,1

[1]) Wasser.

Elsner (1841) nahm als „färbendes Prinzip“, an dessen Existenz selbst heutige Chemiker noch glauben, eine Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium, und zwar mit einem Natriumpolysulfid, an, hielt also das Fe für wesentlich. Er war der Erste, der die Abscheidung von S beim Zerlegen mit Säuren erkannte, und zwar in grösserer Menge bei blauem als bei grünem Ultramarin, weshalb er ein höheres Polysulfid im blauen annahm, ohne eine genügende Erklärung dafür geben zu können (J. pr. **24**. 385; **26**. 106).

Stölzel (1856) kam durch seine Analysen von blauem und grünem Ultramarin hauptsächlich zu dem Schlusse, dass beim Blaubrennen Sulfit und Polythionat des Na entständen und wesentliche Bestandtheile bildeten (A. **97**. 35). Aehnliches hatte bereits Gmelin als Vermuthung geäussert.

Breunlin (1856) nahm an, im grünen Ultramarin wäre 1 Mol. ($4Na_2O.4Al_2O_3.9SiO_2$) mit 1 Mol. Na_2S_2, im blauen 2 Mol. des Doppelsilikates mit 1 Mol. Na_2S_5 verbunden. Er fand das Verhältniss von Sα und Sβ im grünen wie 1:1, im blauen wie 1:4, woraus er wie angegeben folgerte. Das Silikat entspricht dem Nephelin. Breunlin wies darauf hin, dass das Ultramarinsilikat grosse Aehnlichkeit mit den Silikaten der Hauyngruppe habe (A. **97**. 295).

Gentele (1856) wandelte zuerst grünes Ultramarin in blaues um durch Ueberleiten von Cl, SO_2 sowie durch wiederholtes Abdampfen mit NH_4Cl-Lsg. oder durch Erhitzen mit NH_4Cl und wies nach, dass beim Blaubrennen mit S nur das SO_2 die Bläuung verursacht. Er schloss daraus, dass SO_2 und Cl — letzteres auch im NH_4Cl, aus dem NH_3 frei wird — dem Ultramarin Na entziehe und dadurch die Bildung von Mehrfachschwefelnatrium veranlasse. Grünes Ultramarin hält er für ein Gemisch einer blauen und gelben Verbindung, erstere Einfach- letztere Mehrfachschwefelnatrium enthaltend. Er bestritt die Bildung von Sulfit und Thiosulfat (D. **140**. 223; **141**. 116; **160**. 453).

Wilkens (1856) kritisirte die Arbeiten Stölzel's und Breunlin's. Er fand, dass beim Zerlegen verschiedener Ultramarinsorten mit HCl stets konstante Mengen von Al_2O_3 und Na_2O in Lsg. gingen, während die Menge des Rückstandes stark variirte. Blaues Ultramarin hielt er für eine Verbindung von $Al_2O_3.2SiO_2 + Al_2O_3.3SiO_2$ mit Na_2S und $Na_2S_2O_3$; grünes für dasselbe ohne Thiosulfat; die Umwandlung des grünen in blaues solle demnach auf dem Entstehen dieses beruhen. Er bestätigte den Nachweis Breunlin's, dass die Mengen von Sα und Sβ im blauen Ultramarin im Verhältnisse von 1:4 ständen (A. **99**. 21).

Böckmann (1860) bestreitet die Annahme von Wilkens, es wäre in Ultramarin nur Thonerdesilikat vorhanden, sowie Na_2S und $Na_2S_2O_3$. Seiner Ansicht nach muss es ein Doppelsilikat sein mit Mehrfachschwefelnatrium verbunden. Seine Analysen waren mit sehr reinen Materialien ausgeführt (A. **118**. 212).

Ritter (1860) stellte aus Natronthonerdesilikat mit Na_2S und Na_2S_2 nebst Ueberschuss von Kohle bei völligem Luftabschluss eine braune Verbindung her, die nach dem Auswaschen farblos war. Er nannte dieselbe weisses Ultramarin und behauptete, das grüne wäre ein theilweise oxydirtes weisses. Versuche, diese Verbindung mit K oder der Hälfte K und Na herzustellen, ergaben völlig S-freie Produkte. Die Schädlichkeit von K bei der Ultramarindarstellung hatte schon Gmelin angegeben. Dieses weisse Ultramarin entwickelt mit HCl ebenso wie das blaue H_2S und scheidet S ab, jedoch kein SO_2, kann daher weder Sulfit noch Thiosulfat enthalten. Durch Erhitzen an der Luft, besonders bei Gegenwart von SO_2 oder Cl, geht es in blaues über, indem durch Wegnahme von Na eine höhere Schwefelungsstufe, gleichzeitig Sulfit und Thiosulfat entstehen. Er erklärte das blaue Ultramarin für ein Natronthonerdesilikat mit Mehrfachschwefelnatrium nebst Thiosulfat.

Um neben H_2S das Auftreten von SO_2 nachweisen zu können, versetzte er nach Stein's Vorgange (siehe unten) das Ultramarin mit der konz. Lsg. eines Elementes, das ein in Säuren unlösl. Sulfid bildete.

wie Pb, As, Sb, Cu, Cd (Dissertation, Göttingen, **1860**; W. J. **1860**. 226).

R. Hoffmann (1861) wies mit Sicherheit das Vorhandensein von Thiosulfat im blauen Ultramarin nach mittelst einer von ihm aufgefundenen Reaktion, die darauf beruht, dass PbS_2O_3 von H_2O und verd. Essigsäure nicht, aber von KOH gelöst wird. Er behandelte das gut ausgewaschene Ultramarin mit Bleiacetat und Essigsäure und zog die ausgewaschene Substanz mit KOH aus, worin dann Thiosulfat nachzuweisen war, das er nun als integrirenden Bestandtheil betrachtete (Z. d. Ch. **1861**. 485; J. **1861**. 961).

Fürstenau (1871) untersuchte das Ultramarin mikroskopisch und fand, dass es keine homogene Substanz sei. Er beobachtete eine blaue, gesinterte Masse, dunkelblau gefärbte Körner, theilweise mit farblosem Kern, unangegriffenen Kaolin und eine ungefärbte, emailartige Substanz. Durch Verbesserung der Fabrikation habe er Ultramarin dargestellt, das entweder ganz aus den dunklen Körnern bestand oder fast frei davon war. Ersteres sei violettblau und widerstandsfähiger, letzteres rein blau und leicht zersetzlich durch Alaunlsg. (D. **201**. 176).

W. Stein (1871) suchte Hoffmann gegenüber nachzuweisen, dass im Ultramarin kein Thiosulfat enthalten sei. Beim Kochen desselben mit Kupfersulfatlsg. wurde nur Schwefelkupfer gebildet, ohne Entwickelung von SO_2. Er glaubte im Ultramarin Schwefelaluminium annehmen zu können. Dasselbe sei schwarz gefärbt und von weissem Thonerdesilikat umhüllt, womit nach Goethe's Farbentheorie die blaue Farbe zu erklären sei.

Im grünen und weissen Ultramarin seien gewisse Mengen Schwefelnatrium enthalten (D. **200**. 299; J. pr. [2] 3. 38).

C. Unger (1872) fand im Ultramarin N und stellte die Formel $Al_2SiS_2O_3N_2$ auf. Seine Angaben wurden bald als irrthümlich widerlegt (D. **206**. 371; B. 5. 893; W. Morgan, D. **207**. 216; B. 6. 24; E. Büchner, B. 7. 989; Dollfuss und Goppelsröder, Bl. soc. Mulh. **45**. 196; Unger, D. **212**. 224, 301).

R. Hoffmann (1873) unterschied zwei Reihen von Ultramarinen, die er als kieselarme und kieselreiche bezeichnete (siehe weiter unten) und als bestimmte chemische Verbindungen auffasste. Das Verhältniss zwischen Al_2O_3 und SiO_2 fand Hoffmann bei den röthlichen (kieselreichen) Sorten wie 1:1,70, bei den rein blauen (kieselarmen) wie 1:1,28, desgleichen war der S-Gehalt bei ersteren etwa um die Hälfte höher. Das grüne Ultramarin ist nach ihm nur eine Uebergangsform zwischen weissem und blauem und kein chemisches Individuum. Unter dem Mikroskope zeigt es sich als Gemenge von blauen und farblosen Körnern, ohne jedes Grün (W. J. **1873**. 378; A. W. Hofmann, Entwickelung d. chem. Ind. **1**. 678; R. Hoffmann, Ultramarin, Frankfurt **1873**).

Weitere Bestätigung dafür, dass das Ultramarin ein chemisches Individuum sei, fanden R. Hoffmann und Grünzweig darin, dass im grünen Ultramarin zahlreiche Krystalle enthalten waren, die nach dem Abbrennen mit S tiefblau wurden; solche Krystalle wurden auch in verschiedenem blauem Ultramarin gefunden. Büchner (B. 7. 993) hatte sie für Quarzkrystalle gehalten. F. Fischer bestätigt das Vorkommen der Ultramarinkrystalle (D. **221**. 562).

G. Scheffer (1873) beobachtete die Bildung von gelbem und rothem Ultramarin (siehe unter „Darstellung").

Dollfuss und Goppelsröder (1875) untersuchten auf Veranlassung der Soc. ind. Mulh. verschiedene in der Druckerei verwandte Ultramarinsorten, grünes, blaues und violettes, unter Anwendung der Hoffmann'schen Methoden. Sie halten für sehr wahrscheinlich, dass die Ultramarine Thonerdesilikate sind, in denen ein Theil des O durch S ersetzt ist. Sie untersuchten das Verhalten der fraglichen Produkte gegen verschiedene Reagentien und unter verschiedenen Bedingungen (Bl. Soc. ind. Mulh. **45**. 193; D. **220**. 337, 481) und fanden:

		Grün		Blau		Violett	
Kieselsäure		38,494		41,058		43,801	
Thonerde		33,152		26,078		23,850	
Natron		21,337		19,520		17,233	
Kali		0,506		0		0	
Schwefel	a	3,718	7,714	3,057	13,444	1,165	12,376
	b	3,491		8,977		6,964	
	c	0,292		0,500		0,877	
	d	0		0,469		2,536	
	e	0,213		0,441		0,834	

Böttinger (1876) betrachtet Ultramarin als eine Verbindung von Thonerdesilikat mit Mehrfachschwefelnatrium, und zwar würde ein ideales Ultramarin Na_2S_5 enthalten, während grünes resp. weisses Na_2S enthält. Beim Blaubrennen nimmt das weisse Ultramarin S auf oder Na wird ihm entzogen; umgekehrt entsteht durch Zuführung von Na (Glühen mit Na_2CO_3 und Kohle) weisses aus blauem. Böttinger stellte ausführliche Untersuchungen über den Einfluss der Mischungsbestandtheile auf die Qualität der Rohbrände an (A. **182**. 311).

Knapp und Ebell (1878) bewiesen, dass bei der Ultramarinbildung weder Schwefelaluminium noch Schwefelsilicum entstehen könne; denn nach der Vorschrift von Gentele: 100 Kaolin, 100 Na_2CO_3, 60 S, 12 Kohle, dürfe die Menge des Kaolins in ziemlich weiten, die des Na_2CO_3 und des S nur in engen Grenzen schwanken; falls man Al_2O_3 und SiO_2 getrennt anwende, würden beide gleichzeitig aufgeschlossen.

Die Bildung des weissen Ultramarins (Knapp's „Ultramarinmutter") finde bei Aufeinanderwirken der trockenen Substanzen statt: jede Verflüssigung oder Sinterung ergebe ein schlechtes Produkt. Daraus erkläre sich die Nothwendigkeit der langen Dauer des Glühprozesses, der feinen Vertheilung und innigen Mischung des Materials. Beim Glühen würden Al_2O_3 und SiO_2 gleichviel ob als Thon oder getrennt vorhanden, aufgeschlossen und Schwefelnatrium würde gebildet. Knapp und Ebell zeigten weiterhin, dass sowohl im weissen wie im blauen Ultramarin der S nicht als O-Verbindung vorhanden sein könne, und dass etwa vorhandenes Sulfit und Thiosulfat nur Verunreinigungen wären. Das weisse Ultramarin lässt sich nach Knapp und Ebell mit jedem Säureanhydrid, selbst CO_2, B_2O_3 und P_2O_5, in blaues überführen; die Wirkung des S beim Blaubrennen beruhe nur auf Bildung

	Grün	Blau	Violett
Verdünnte Mineralsäuren	4 Zersetzung	4 Zersetzung	2 Zersetzung
Wässerige Lsg. von Citronensäure .	2 Desgl.	3 Desgl.	3 Desgl.
Wässerige Lsg. von Oxalsäure . . .	1 Desgl. Entwickelung von H_2S	1 Desgl. Entwickelung von H_2S	4 Desgl. Entwickelung von SO_2
Konzentrirte Essigsäure	1 Desgl.	0	1 Desgl.
Verdünnte, kalte Alaunlsg.	1 Zersetzung	0	0
Konzentrirte, warme Alaunlsg. . .	4 Desgl.	2 Zersetzung	1 Zersetzung
Kochende Alaunlsg.	4 Desgl.	3 Desgl.	1 Desgl.
Alkalilauge, kalt oder warm, verdünnt oder konzentrirt	0	0	$^1/_2$ bläulich gefärbt
Bleiessig	0	0	0
Reduktionsmittel (auf nassem Wege)	0	0	0
Ozon	0	0	$^1/_5$
Oxydationsmittel (auf nassem Wege)	0	0	0
Neutrale oder ammoniakalische Silberlsg.	0	2 grünlichblau	0
Br in verdünnter HCl	2 Zersetzung mit Thonrückstand	3 Zersetzung mit Thonrückstand	3 Zersetzung mit Thonrückstand
Konzentrirte HNO_3	4 Zersetzung	4 Zersetzung	4 Zersetzung
Dunkle Rothglut	3 Blaugrünfärbung	0	4 Blaufärbung
Höhere T.	3 Entfärbung	3 Entfärbung	3 Entfärbung
CO bei hoher T.	0	0	Blaufärbung
H bei hoher T.	Braungelbfärbung	0	Blaufärbung
As_2O_3 bei hoher T.	0	Grünfärbung	theilweise Blaufärbung
As_2O_3 bei höherer T.	0	Grünfärbung	Hellblaufärbung
Oxydationsmittel bei mässiger Wärme (auf trockenem Wege)	Blaufärbung	0	Blaufärbung
Desgleichen bei höherer T.	Entfärbung	Entfärbung	Entfärbung
Cl bei hoher T.	Blaufärbung	Blauviolettfärbung	Rosafärbung
Cl bei höherer T.	Entfärbung	Entfärbung	Entfärbung
Alkalien bei höherer T.	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung
Borax bei hoher T.	0	0	Hellblaufärbung

Es bedeutet 0 keine, 1, 2, 3, 4 langsam, ziemlich schnell, schnell und sehr schnell eintretende Reaktion.

von SO_2. Als kräftig wirkendes Mittel erkannten sie, wie früher schon Gentele, das Cl. Beim Blaubrennen würde stets Na abgegeben und fände sich als Salz der angewandten Säure (D. **229.** 69, 173).

Philipp (1876 bis 1878) suchte zu zeigen, dass dem grünen Ultramarin beim Blaubrennen Na_2S entzogen werde, das entweder mechanisch oder chemisch gebunden sein könne. Ausserdem widerlegt er die Nothwendigkeit von Sulfit und Thiosulfat für blaues Ultramarin (B. **9.** 1109; **10.** 1227; A. **184.** 132; **191.** 1).

R. Hoffmann (1878) vertheidigte die schon von Böttinger u. A. ausgesprochene Ansicht, dass dem grünen Ultramarin bei der Bildung des blauen Na entzogen werde. Für das von Ritter entdeckte weisse Ultramarin nahm er die Formel $Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2S$ an; doch passen seine eigenen sowie Ritter's Analysen besser auf die Formel $2Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2S$, welche auch mit den Analysen Rickmann's (siehe unten) und der Darstellbarkeit des weissen Ultramarins durch Reduktion des Hauyns: $2Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2SO_4$ übereinstimmt. Das Verhältniss von Sα und Sβ im blauen Ultramarin fand er wie 1:3 und berechnete daraus für (kieselarmes) blaues Ultramarin die Formel $4(Na_2Al_2Si_2O_8).Na_2S_4$.

Weisses Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden	
			Ritter	Hoffmann
Si_2	56,0	15,4	18,2	17,0
Al_2	54,6[1])	15,0	16,6	16,6
Na_4	92,0	25,4	19,9	21,5
S	32,0	8,9	6,1	6,5
O_8	128,0	35,3	39,7	38,4
	362,6	100,0		

[1]) Hoffmann setzt hier und bei den folgenden Analysen Al = 27,3.

Blaues Ultramarin.

		Berechnet	Gefunden
Si_8	224,0	17,0	18,2
Al_8	218,4	16,6	16,1
Na_{10}	230,0	17,6	17,3
S_4	128,0	9,8	8,4
O_{32}	512,0	39,0	40,0

Für ein weisses, kieselreiches Ultramarin stellte Hoffmann die Formel $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2Na_2S$ auf, vermochte aber eine Verbindung

von dieser Zusammensetzung nicht darzustellen. Das Produkt war intensiv blaugrün gefärbt; dem Ritter'schen weissen Ultramarin ähnelte es aber insofern, als es keine Säuren des S enthielt.

Zur Formel eines kieselreichen, blauen Ultramarins gelangt man durch Entnahme von 6 Na aus 2 Mol. des oben erwähnten weissen: $2(Na_2Al_2Si_3O_{10}.2Na_2S) - 6Na = 2(Na_2Al_2Si_3O_{10}).Na_2S_4$. Einen Vergleich der analytischen und der berechneten Zahlen enthalten die Tabellen.

Blaues, kieselreiches Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden	
			blaues Ultramarin	blaugrünes Ultramarin
Si_6	168,0	19,5	19,0	17,7
Al_4	109,2	12,5	12,7	13,8
Na_6	138,0	16,0	17,4	17,7
O_{20}	320,0	37,1	37,3	38,6
S_4	128,0	14,9	13,6	12,2
	863,2	100,0	100,0	100,0

Hoffmann stellt die Ultramarine mit einer Reihe ihnen nahestehender Mineralien wie folgt zusammen (A. **194**. 1).

a) Kieselarme Reihe:

Kaolin	$H_2Al_2Si_2O_8H_2O$
„ mit Na_2CO_3 geglüht	$Na_2Al_2Si_2O_8$
Weisses Ultramarin	$Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2S$
Blaues „	$4(Na_2Al_2Si_2O_8).Na_2S_4$
Nosean	$2(Na_2Al_2Si_2O_8).Na_2SO_4$
Hauyn	$2\left(\begin{matrix}Na_2\\Ca\end{matrix}\right)Al_2Si_2O_8.\left.\begin{matrix}Na_2\\Ca\end{matrix}\right\}.SO_4$
Frischer Sodalith	$3(Na_2Al_2Si_2O_8).2NaCl$.

b) Kieselreiche Reihe.

Hypothetisches Silikat	$H_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$
„ „ mit Na_2CO_3 geglüht	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$
Natrolith	$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$
Zersetzter Sodalith	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$
Hypothetisches, weisses Ultramarin . .	$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2Na_2S$
Blaues Ultramarin	$2(Na_2Al_2Si_3O_{10}).Na_2S_4$
Rothes „	$5(Na_2Al_2Si_3O_{10}).2Na_2S_5$
Gelbes „	$2(Na_2Al_2Si_3O_{30}).Na_2S_3O_4$.

Die Abhandlungen von A. Lehmann (D. **233**. 233, 331); T. Morel (Mon. scient. **1879**. 451, 785, 787); A. Rinne (B. **12**. 1323; D. **233**. 350); O. Ilgen (D. **232**. 177); C. Fürstenau (D. **233**. 432); J. Plicque (Bl. soc. chim. 1877. **28**, 518; **29**, 51; C. r. **85**. 570);

E. Guimet (A. ch. [5] **13**. 102); Knapp (D. **233**. 479) können nur angeführt werden.

R. Rickmann (1878) betrachtet ebenfalls Ultramarinweiss als eine Verbindung des Silikates $Na_2Al_2Si_2O_8$ mit Na_2S, nimmt aber nur halb so viel Na_2S darin an, wie R. Hoffmann. Er stellt demnach die Formel $2(Na_2Al_2Si_2O_8)Na_2S$ auf, worauf die analytischen Zahlen besser passen. Eine von Lehmann (D. **233**. 233) aufgestellte Formel ist nicht damit in Einklang zu bringen. Rickmann nimmt an, dass beim Blaubrennen das Na nicht dem Natriumsulfide, sondern dem Silikate entzogen werde, betrachtet daher die im blauen Ultramarin enthaltene wesentliche Verbindung als ein Natriumsulfosilikat, nach dieser Formel: $Na_2SSiO_2 . Al_2SiO_5$. Dieses Natriumsulfosilikat Na_2SSiO_2 ist hypothetisch (D. **232**. 164; B. **11**. 2013).

	Berechnet			Gefunden		
	Hoffmann	Lehmann	Rickmann	Hoffmann	Ritter	Rickmann
Si	15,4	16,1	17,3	17,0	18,2	16,6
Al	15,0	15,8	16,9	16,6	16,6	16,2
Na	25,4	17,6	21,3	21,5	19,0	20,9
S_a	8,9	18,4	4,9	4,2	4,6	4,1
O	35,3	32,1	39,6	38,4	39,7	40,6
S_b	—	—	—	2,2	1,5	1,6

K. Heumann (1880) lieferte mehrere eingehende und umfassende Arbeiten über Ultramarin nebst einer kritischen Besprechung der neuen Theorien. Derselbe zeigt zunächst, dass die Rickmann'sche Formel für weisses Ultramarin sicher die richtige ist, da Hauyn beim Glühen in H in eine Substanz übergeht, die mit Ritter's weissem Ultramarin identisch ist, sich also auch in blaues Ultramarin überführen lässt. Blaues Ultramarin hat nach Heumann die Zusammensetzung $2(Na_2Al_2Si_2O_8)Na_2S_2$ entsprechend den von ihm, Hoffmann und Forcrand ausgeführten Analysen, die auf H_2O-freies und von Thonerderückstand freies Ultramarin umgerechnet sind:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	17,05	—	17,30	17,16	17,14	17,30	17,07	16,61
Al	16,11	16,33	15,78	16,01	16,25	16,10	16,13	16,47
Si	18,00	18,24	18,06	18,11	18,33	18,20	17,69	17,88
S	8,04	8,36	8,18	8,05	8,42	8,40	8,02	7,67
O	40,80	—	40,68	40,67	39,86	40,00	41,09	41,36

1—6 Hoffmann, 7—11 Heumann, 12 Gorcrand.

1 Marienberger Reinblau I. 2—4 dasselbe II—IV. 5 Marienberger reinstes Produkt. 6—7 Marienberger. 8 Aus Nürnberger Grün mittelst HCl dargestellt.

	9		10	11	12
K	25,19	Ag	48,66	48,02	47,92
Al	13,84		9,23	9,43	—
Si	15,40		10,24	—	—
S	7,14		4,81	—	—
O	38,43		27,06	—	—

9 Kaliumultramarin aus Marienberger Blau. 10 Silberultramarin aus Marienberger Blau. 11 Silberultramarin aus Nürnberger Blau. 12 Silberultramarin aus Guimet's Fabrik.

Daraus berechnen sich die Atomverhältnisse:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M'[1]	2,95	—	2,94	2,97	2,83	2,96	2,96	3,02	2,88	3,00
Al	2.33	2,27	2,24	2,31	2,24	2,34	2,34	2,50	2,25	2,23
Si	2,55	2,49	2,52	2,57	2,48	2,52	2,52	2,66	2,46	2,43
S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
O	10,15	9,96	9,96	10,12	9,5	10,27	10,27	10,81	10,76	11,27

[1]) M' bedeutet einwerthiges Metall.

Das von Unger und von Philipp beobachtete Silberultramarin vermochte Heumann in völlig reinem Zustande darzustellen (s. Darstellung). Die Tabelle zeigt seine und Philipps Analyse davon.

	Heumann	Philipp
Ag	47,97	43,89
Al	9,10	10,22
Si	10,09	10,76
Na	1,07	0,77
K	—	0,42
S (Gesammtmenge)	4,75	4,89
S (als H_2SO_4)	—	0,52
H_2O durch Glühen bei Luftabschluss bestimmt	0,61	6,56
Thonrückstand	0,81	—

Die wesentlichsten Resultate seiner Arbeiten stellt Heumann wie folgt zusammen:

Reinblaues Natriumultramarin (ohne besonderen Kieselsäurezusatz dargestellt) geht beim Erhitzen mit Silbernitratlsg. in zugeschmolzener Röhre auf 120° in ein hellgelbes Silberultramarin über. Die Reaktion besteht in einer glatt verlaufenden äquivalenten Ersetzung des Na durch Ag.

Silberultramarin, aus Ultramarinblau von verschiedenen Fabriken

[Marienberg, Nürnberg, (Lyon)] dargestellt, besass fast die gleiche Zusammensetzung.

Verd. HCl zerlegt es in solcher Weise, dass 0,33 des Ag als Schwefelsilber im Niederschlag sind, der Rest geht in Lsg.

Dieses Spaltungsverhältniss ist bei Silberultramarin aus Blau von verschiedenen Fabriken (Marienberg, Nürnberg) das nämliche.

Kochende Lsg. von NaCl vermag im Silberultramarin nur 0,66 des Ag durch Na zu substituiren; 0,33 des Ag muss in festerer Weise im Ultramarin-Mol. gebunden sein, als die beiden anderen Drittel.

Versuche, welche de Forcrand und Ballin mit aus Ultramarin von Guimet's Fabrik hergestelltem Silberultramarin ausführten, ergaben ganz dasselbe Resultat.

Das durch jene Reaktion entstehende grüne, einheitlich erscheinende Produkt dürfte wohl ein Ultramarin sein, in welchem 0,33 des Na durch Ag ersetzt ist. Durch schmelzende Haloïdalkalien, z. B. KJ, wird dieses Ag ebenfalls durch Alkalimetall ersetzt, wobei blaue Ultramarine entstehen.

Silberultramarin wird durch NaOH in der Weise zerlegt, dass 0,66 des Ag als Ag_2O und 0,33 als Ag_2S auftritt.

Gehen wir von der später zu begründenden Ansicht aus, das gewöhnliche Ultramarinblau sei die Verbindung eines Natriumaluminiumsilikats mit einem Sulfid des Na, so führen sämmtliche quantitativ kontrolirten Reaktionen über die Spaltungsverhältnisse des Silberultramarins zur Ueberzeugung, dass das im Silberultramarin enthaltene Silberaluminiumsilikat doppelt so viel Atome Ag besitzt als das angelagerte Silbersulfid und dass beim Kochen mit NaCl-Lsg. nur das im Silikat enthaltene Ag durch Na ersetzt wird.

Silberultramarin geht in Berührung mit geschmolzenen Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkalimetalle in blaue Alkaliultramarine über, wobei der Ersatz des austretenden Ag z. B. durch K ein äquivalenter ist.

Das prächtig lasurblaue Kaliumultramarin besitzt eine dem Silberultramarin korrespondirende Zusammensetzung und zeigt analoge Reaktionen.

Zuvor an der Luft bis zur Annahme einer röthlichen Farbe erh. Silberultramarin gibt mit schmelzenden Haloïdverbindungen des K oder Na keine blauen, sondern grüne Ultramarine dieser Alkalimetalle.

Geschmolzenes LiJ führt das Silberultramarin in schön dunkelblaues Lithiumultramarin über, welches sich vor den übrigen Alkaliultramarinen dadurch auszeichnet, dass es schon durch brennenden S in eine röthliche Verbindung übergeführt wird. Durch H oder andere Reduktionsmittel geht es wieder in ein schönes Blau über.

Ammoniakalische Lsg. von AgCl überführt blaues Natriumultramarin in eine gelbe Ultramarinverbindung, welche durch Erhitzen grün, in HCl lasurblau wird und wahrscheinlich als ein Ultramarin zu betrachten ist, in welchem 0,66 des Na durch Ag ersetzt sind. Schmelzende Haloïdalkalien substituiren das noch vorhandene Ag durch das betreffende Alkalimetall und dürften so die Bildung einer weiteren Reihe verschieden substituirter Ultramarine veranlassen, von den sechs isomer sein würden mit Ultramarinen, welche sich durch Ein-

wirkung kochender Haloïdalkalien auf Silberultramarin wahrscheinlich darstellen lassen.

Grünes Natriumultramarin soll nach J. Philipp durch Erhitzen mit H_2O auf 180° in Ultramarinblau übergehen, ohne dass sich die Zusammensetzung des Produktes und die Bindungsweise des S im Wesentlichen ändere. Die auffallend helle Farbe des Produktes sei wohl eine Folge der grösseren Kornfeinheit. Diese Erklärung ist nicht zutreffend, da jenes helle „Wasserblau“ durch die Einwirkung der gewöhnlichen Bläuungsmittel (Erhitzen mit S bei Luftzutritt u. s. w.) erst in dunkles Blau übergeführt wird. Durch das Erhitzen mit H_2O war somit das grüne Ultramarin im Wesentlichen noch gar nicht in wirkliches Ultramarinblau übergegangen.

Grünes Ultramarin liefert beim Erhitzen mit Lsg. von $AgNO_3$ in zugeschmolzenen Röhren eine gelbe Ag-Verbindung, welche dem aus Blau bereiteten gewöhnlichen Silberultramarin äusserlich gleicht, durch Schmelzen mit Jodalkalien aber keine blauen, sondern grüne Alkaliultramarine liefert. Die Verschiedenheit des grünen Ultramarins vom Ultramarinblau bleibt also auch bei dem Uebergang in die Ag-Verbindung bestehen.

Aus den Reaktionen des Silberultramarins (aus verschiedenem Material dargestellt) ergibt sich, dass das in ihm enthaltene Silikat doppelt so viel Atome Ag besitzt als das angelagerte Silbersulfid und dass durch Kochen mit NaCl-Lsg. nur das im Silikat enthaltene Ag durch Na ersetzt werden kann.

Durch Schmelzen mit Haloïdalkalien entstehen Ag-freie blaue Alkaliultramarine, auch grünes Kalium- und rothes Lithiumultramarin sind darstellbar.

Aus einer Reihe eigener und fremder Analysen ergibt sich, dass unter Abrechnung des Gehaltes an H_2O und Thonrückstand das At.-Verhältniss der besten Ultramarine von verschiedener Darstellung, aus verschiedenen Fabriken und mit verschiedenen einwerthigen Metallen das nämliche war $M'_{2,9}Al_{2,2 \text{ bis } 5}Si_{2,4 \text{ bis } 2,6}SO_{9 \text{ bis } 11}$. Da durch unvermeidliche Nebenreaktionen der Gehalt des Fabrikproduktes an Al und Si stets etwas höher sein muss, als derjenige der reinen Ultramarinbildung, so ist für letztere mit grösster Wahrscheinlichkeit das At.-Verhältniss $M'_3Al_2Si_2SO_{8,4 \text{ bis } 8,7}$ anzunehmen.

Ein von störenden O-Verbindungen freies (auf besondere Weise hergestelltes) prächtiges Ultramarinblau ergab dasselbe Verhältniss wie die übrigen Ultramarine. Die Bindungsform des S, welche bei diesem Produkt durch Lufteinwirkung nicht verändert sein kann, wie dies bei Fabrikultramarin der Fall ist und die Untersuchung seither vereitelt hat, ist diejenige eines Disulfids, was vollständig mit den Spaltungsprodukten des Silberultramarins und der festeren Bindung von 0,33 des Ag in demselben übereinstimmt. Dem entsprechend ist die Formel der Ultramarine in $M'_4Al_4Si_4O_{16,8 \text{ bis } 17,4}.M'_2S_2$ oder $2M'_2Al_2Si_2O_{8,4 \text{ bis } 8,7}$, M'_2S_2 umzugestalten.

Das reinblaue Ultramarin erscheint also als $2Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2S_2$, d. h. als die Verbindung eines aus Thon und Na_2CO_3 künstlich darstellbaren, die Hauptmasse des Nephelins bildenden Silikates $Na_2Al_2Si_2O_8$ mit Natriumdisulfid.

Dasselbe Silikat enthalten auch verschiedene Mineralien der Lasur-

steingruppe. Hauyn (Nosean) $2Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2SO_4$ geht durch Glühen in H in weisses Ultramarin $2Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2S$ über, welches für sich in ausgewaschenem Zustand mit Bläuungsmitteln behandelt ein Gemenge von Ultramarinblau mit Nephelinsilikat liefert, weshalb das aus reinem Ultramarinweiss dargestellte Blau noch unreiner resp. farbschwächer ist, wie das an sich schon unreine Fabrikblau. Das im Ultramarinofen zunächst entstehende weisse Ultramarin nimmt im nascirenden Zustand den ebenfalls nascirenden S auf, welcher aus der überschüssiges Schwefelnatrium enthaltenden rohen Glühmasse durch die Wirkung des SO_2 und des O der Luft in Freiheit gesetzt wird. Der Bläuungsprozess beruht also auf der Ueberführung des mit Silikat verbundenen Monosulfids in Disulfid durch nascirenden S. Ob sogen. grünes Ultramarin von reinster Farbnuance als ein selbständiges Zwischenprodukt — vielleicht eine Verbindung von weissem mit blauem Ultramarin — anzusehen ist, bedarf noch weiterer Feststellung (A. **199**. 253; **201**. 262; **203**. 174).

Guckelsberger (1882) hat ebenfalls umfassende Arbeiten über Ultramarin geliefert.

Für kieselarmes gibt er die Formel:

$$S_3 \begin{matrix} < Si_6Al_6Na_7O_{24}, \\ < Si_6Al_6Na_6O_{23}, \end{matrix} \quad S_3 \begin{matrix} < Si_6Al_6Na_6O_{23}, \\ < Si_6Al_6Na_7O_{24}, \end{matrix}$$

für kieselreiches

$$S_3 \begin{matrix} < Si_6Al_4S_2Na_7O_{21}, \\ < Si_6Al_4S_2Na_6O_{20}, \end{matrix} \quad S_3 \begin{matrix} < Si_6Al_4S_2Na_6O_{20}, \\ < Si_6Al_4S_2Na_7O_{21}. \end{matrix}$$

Der intraradikale S bildet nebst angelagertem Na den Angriffspunkt für Cl und H_2O-Dampf oder HCl und O bei Entstehung des rothen Ultramarin. Dieses ist nach ihm ein Hydroxylderivat, das beim Glühen H_2O abgibt und gelb wird (A. **213**. 182).

Rothes und gelbes Ultramarin wurden zuerst von Scheffer und von Büchner beobachtet (s. Darstellung). Letzterer gibt folgende Vergleichsanalysen für blaues und rothes:

	Blau	Roth
SiO_2	39,12%	37,81%
Thonrückstand	6,92 „	9,01 „
S	11,67 „	10,87 „
Na	14,31 „	12,68 „
Al_2O_3	23,76 „	24,82 „
Auswaschbare Salze	14,70 „	33,23 „

Eingehende Untersuchungen über beide Ultramarine führte P. Silber (1880) aus. Die Beziehungen des blauen Ultramarins der kieselreichen Reihe bei seinem Uebergange durch Violett nach Roth resp. Gelb ergeben sich aus den nach Hoffmann's J-Methode ausgeführten Analysen.

	I	II	III	IV	V
Si	19,07	18,91	19,39	20,51	21,44
Al	13,04	13,55	13,80	13,99	14,52
Na . . .	15,92	14,53	11,29	8,98	8,00
S(g) . . .	14,09	12,39	12,44	12,14	10,90
O	37,88	40,62	43,08	44.38	45,14
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I Reines Blau; II Violett; III Roth, Handelswaare; IV aus III dargestellt durch Behandlung mit HCl bei ca. 150°, bis kein Na mehr austrat; V aus IV durch längeres Erhitzen an der Luft gewonnen.

Das beim Uebergange von kieselreichem Blau in Gelb austretende Na ist genau die Hälfte von dem anfangs vorhandenen. Die für reines Roth (IV) erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel $Si_6Al_4Na_3S_3O_{22}$. Der Uebergang von Blau in Roth lässt sich daher durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Blau}}{Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}} + 2\,O = \underset{\text{Roth}}{Si_6Al_4Na_3S_3O_{22}} + Na_3 + S$$

(B. **13.** 1854).

J. Szilasi (1889) studirte die Einwirkung verschiedener Metallsalze auf grünes Ultramarin, um zu entscheiden, ob dasselbe ein chemisches Individuum sei, wie Stölzel, Heumann und Guckelsberger annehmen, oder nicht, was R. Hoffmann für wahrscheinlich hielt. Zur Analyse wurden drei Sorten grünes Ultramarin verwendet und nach Heumann (A. **199.** 253) untersucht. Das grüne Ultramarin wurde mittelst $AgNO_3$ in Silberultramarin, mittelst $Pb(NO_3)_2$ in Bleiultramarin, mittelst $ZnSO_4$ in Zinkultramarin übergeführt und die Produkte analysirt. Siehe Tabelle.

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, dass die aus verschiedenen Fabriken stammenden grünen Ultramarine fast gleiche Zusammensetzung haben und dass die Derivate sich vom ursprünglichen Ultramarin nur dadurch unterschieden, dass an Stelle von Na andere Metalle getreten sind, ohne dass das Atomverhältniss geändert wird. Diese Derivate lassen sich sämmtlich wieder in grünes Ultramarin von ursprünglicher Zusammensetzung zurückverwandeln. Szilasi glaubt annehmen zu können, dass grünes Ultramarin eine chemische Verbindung ist von konstanter Zusammensetzung, lässt aber die Möglichkeit der Existenz verschiedener konstanter grüner Ultramarine offen (A. **251.** 97).

W. Brögger und H. Bäckström (1891) untersuchten den Lasurit.

Als Grundlage der Berechnung dienten drei Verbindungen von:

1. 70,2% Mol. Hauyn $(Na_2Ca)_2[Al(SO_4Na)].Al_2(SiO_4)_3$.
   22,7 „ „ Ultramarin.
   7,1 „ „ Sodalith. $Na_4(AlCl)Al_2(SiO_4)_3$.
2. 72,5 „ „ Hauyn.
   20,1 „ „ Ultramarin.
   7,4 „ „ Sodalith.

A. Zusammensetzung.

100 Gewichtstheile Ultramarin enthalten (auf wasser- und thonfreie Substanz berechnet):

		Si	Al	Na	S	O
I	Grünes Ultramarin von Gebr. Strobentz	17,43	16,57	19,18	7,49	39,33
II	„ „ DGG von der Nürnberger Ultramarinfabrik	17,62	16,30	18,66	7,17	40,25
III	„ „ Extra Nr. I von der Nürnberger Ultramarinfabrik	17,18	16,57	18,58	7,05	40,62
IV	Silberultramarin aus Strobentz'schem Grün	8,95	9,65	Ag 50,18	4,11	27,11
V	Bleiultramarin „ „ „	10,04	8,62	Pb 48,54	4,21	28,59
VI	Zinkultramarin „ „ „	16,18	13,53	Zn 22,73	6,58	40,98

B. Atomverhältniss.

		Si	Al	M'	S	O
I	Grünes Ultramarin von Gebr. Strobentz	2,658	2,590	3,564	1	10,525
II	„ „ DGG von der Nürnberger Ultramarinfabrik	2,808	2,683	3,633	1	11,254
III	„ „ Extra Nr. I von der Nürnberger Ultramarinfabrik	2,795	2,759	3,672	1	11,536
IV	Silberultramarin	2,500	2,758	3,643	1	13,265
V	Bleiultramarin	2,725	2,420	3,586	1	10,525
VI	Zinkultramarin	2,800	2,412	3,400	1	12,641

3. 76,9% Mol. Hauyn.
15,7 „ „ Ultramarin.
7,4 „ „ Sodalith.

Ultramarin ist in 1. $Na_4[Al(S_2Na)]Al_2(SiO_4)_3$,
„ „ „ 2. $Na_4[Al(S_2Na)]Al_2(SiO_4)_3$ mit
$Na_4[Al(S_3Na)]Al_2[SiO_4]_3$
im Verhältniss von 2:1,
„ „ „ 3. $Na_4[Al(S_3Na)]Al_2[SiO_4]_3$.

Da die Analyse, besonders die S-Bestimmung, mit der dritten Formel am besten übereinstimmt, so kommen die beiden anderen hier nicht in Betracht und sind die Prozentzahlen dafür weggelassen. Da bei der Analyse das Verhältniss von $S\alpha : S\beta$ nahezu wie 1:2 gefunden wurde. so muss die in den Lasurstein eingehende Verbindung der Hauptsache nach $Na_4[Al(S_3Na)]Al_2(SiO_4)_3$ sein. Danach muss dem Ultramarin eine mit derjenigen des Hauyns und Sodaliths analoge Formel, worin die Gruppe ($NaSO_4$) resp. Cl durch (NaS_3) ersetzt ist, zukommen.

Diese Verbindung $Na_4[Al(S_3Na)]Al_2(SiO_4)_3$, welche die Verfasser mit $U(S_3)$ bezeichnen, dürfte der Formel des Ultramarins entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
SiO_2	32,52	32,48
Al_2O_3	27,61	27,62
CaO	6,47	6,60
Na_2O	19,45	19,84
K_2O	0,28	0,29
H_2O	—	0,07
SO_3	10,46	10,47
$S(\alpha)$	0,88	0,9
$S(\beta)$	1,83	1,81
Cl	0,47	0,47
	99,97	100,55

Die bisher im Ultramarin angenommene Nephelinsubstanz (Ritter, Breunlin, Hoffmann, Heumann) erklären die Verfasser für eine dem Nephelin nur ähnliche Verbindung, die beim Auflösen des durch Schmelzen von Kaolin mit Na_2CO_3 erhaltenen Silikats in HCl zurückbleibe.

In den künstlichen Ultramarinen würden die folgenden, einander homöomorph ersetzenden Verbindungen anzunehmen sein:

$Na_3Al_3Si_3O_{12}$ = N
$Na_2Al_2Si_4O_{12}$ = A
$Na_4[Al(SNa)]Al_2.Si_3O_{12}$ = $U(S_1)$
$Na_4[Al.(S_2Na)]Al_2Si_3O_{12}$ = $U(S_2)$
$Na_4[Al(S_3Na)]Al_2Si_3O_{12}$ = $U(S_3)$.

$U(S_1)$ scheine hauptsächlich im weissen, $U(S_2)$ und N im grünen, $U(S_3)$ und N oder A in den verschiedenen blauen Ultramarinen vorherrschend zu sein. (Z. f. Krystallographie 18; W. J. 1891. 454.)

Benedict.

Scandium.

Sc.; AG. 43,97, W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. Von Nilson (B. **1879**. 554; **1880**. 1439; C. r. **88**. 645; **91**. 118; Oefvers. af k. Svenska Vet. Akad. Förhandl. **1879**. Nr. 3; **1880**. Nr. 6) und von Cleve (ibid. **1879**. Nr. 7; C. r. **89**. 419) bei der Darstellung der Ytterbinerde aus Euxenit und Gadolinit 1879 entdeckt. Der Name rührt von dem Fundorte: Skandinavien her.

Vorkommen. Findet sich neben Y im Euxenit, Gadolinit, Yttrotitanit und Keilhauit.

Gewinnung. Euxenit wird wie bei der Gewinnung des Ytterbiums mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen. Das gereinigte Gemenge von Ytterbin- und Scandinerde wird in die Nitrate übergeführt und durch Erhitzen derselben das unlösl. basische Scandiumsalz abgeschieden, oder aus den Sulfaten das Scandium mit K_2SO_4 als Doppelsalz gefällt. Die Lsg. des Doppelsalzes wird mit NH_3 gefällt, der Niederschlag von Scandinerde ausgewaschen, in HNO_3 gelöst, mit Oxalsäure gefällt und geglüht. — Gadolinit und Yttrotitanit von Arendal (Norwegen) enthalten weniger Sc als Euxenit. Cleve erhielt aus 4 kg Gadolinit 0,8 g Scandiumoxyd, aus 3 kg Yttrotitanit 1,2 g desselben.

Cleve (Bull. soc. chim. **31**. 486) fand früher das AG. zu 45,12 (wahrscheinlich Y-haltig). Aus dem Sulfat bestimmte es Nilson zu 43,99 bis 44,07, im Mittel von vier Versuchen zu 44,02. Das von Mendelejeff vorausgesagte Ekabor ist mit dem Sc identisch.

Scandiumoxyd, Skandinerde, Sc_2O_3, 100 Thle. enthalten, 64,8 Sc und 35,2 O. Durch Glühen des Hydrats, Sulfats oder Nitrats erhaltenes weisses, lockeres, unschmelzbares Pulver. Beim Kochen mit konz. HNO_3 oder HCl llösl.; die durch Oxalsäure gefällte Erde löst sich langsamer in diesen Säuren. Beim Abdampfen mit H_2SO_4 bildet sich das Sulfat. Die Lsgn. zeigen keine Absorptionsstreifen im Spectrum und schmecken anfangs süsslich, dann zusammenziehend; SG. nach Cleve 3,8, nach Nilson und Pettersson 3,864, spez. Wärme für 0 bis 100° = 0,1530 (Nilson und Pettersson). Die Erde und die Salze zeigen keine Flammenfärbung. Das Funkenspectrum des Chlorids zeigt nach Thalén (C. r. **91**. 45) über 100 helle Linien, besonders die von den

Wellenlängen: 6304, 6079, 6037 (Orange), 5526 (Gelb), 5031 (Grün), 4415, 4400, 4374, 4325, 4320, 4314, 4249 (Indigo).

Scandiumhydroxyd. Wird aus den Lsgn. der Salze durch NH_3 gefällt. Weisser, gelatinöser Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet, stark einschrumpft und weisses Hydrat hinterlässt. Beim Glühen resultirt eine harte, porzellanartige Erde, die von konz. HCl und HNO_3 leicht gelöst wird.

Aus den Salzlsgn. fällen KOH und NH_3 einen weissen, voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösl. Niederschlag. Weinsäure verhindert die Fällung durch NH_3 bei gewöhnlicher T., nicht beim Erhitzen. Na_2CO_3 fällt einen voluminösen, weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Niederschlag. H_2S fällt nicht, Schwefelammonium fällt weisses Hydroxyd. Natriumphosphat fällt weiss, voluminös. Oxalsäure gibt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der allmählich kryst. wird. K_2SO_4 fällt Kaliumscandiumsulfat. Natriumthiosulfat fällt die Lsgn. beim Erhitzen aber nicht vollständig; ebenso Natriumacetat.

Scandiumchlorid kryst. aus syrupdicker Lsg. in strahligen, etwas hygroskopischen Nadeln, gibt beim Erhitzen weisses basisches Chlorid und HCl.

Scandiumsulfat $Sc_2(SO_4)_3$. Durch Eindampfen der mit H_2SO_4 versetzten Lsg. des Nitrats bis zur Trockne. Weisse, opake Masse, SG. 2,579, spez. Wärme 0,1639 bei 0° bis 100° (Nilson). In H_2O llösl., schneller beim Erwärmen. Gibt über dem Bunsenbrenner fast alle H_2SO_4 ab. Beim Verdampfen der Lsg. im Wasserbad kryst. es in Säulen mit 2(?)H_2O.

$Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ kryst. aus der syrupdicken Lsg. des Sulfats in kleinen Prismen; llösl. in H_2O, luftbeständig, verliert bei 100° 4 Mol. H_2O.

Kaliumscandiumsulfat $3K_2SO_4$, $S_2(SO_4)_3$ kryst. aus einer Mischung von wässeriger Lsg. des Scandiumsulfats [0,6 g $Sc_2(SO_4)_3$ in 3 ccm H_2O gelöst] und ges. Kaliumsulfatlsg. (8 ccm) beim Hineinhängen von Kaliumsulfatkrystallen. Kleine Säulen, oft warzenförmige Aggregate, verändern sich nicht an der Luft bei 100°, in kaltem H_2O langsam, beim Erwärmen llösl; unlösl. in ges. Kaliumsulfatlsg.

$2K_2SO_4$, $Sc_2(SO_4)_3$ nach Cleve in Kaliumsulfat lösl.; existirt nach Nilson nicht.

Natriumscandiumsulfat $3Na_2SO_4$, $Sc_2(SO_4)_3 + 12H_2O$, weisses, mikrokryst. Pulver (Cleve).

Ammoniumscandiumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, $Sc_2(SO_4)_3$, weisses, mikrokryst. Pulver (Cleve).

Scandiumselenit $Sc_2(SeO_3)_3 + H_2O$. Durch Fällen einer Lsg. von neutralem Scandiumsulfat mit neutralem Natriumselenit. Voluminöser, amorpher, unlösl. Niederschlag (Nilson).

Ein Diselenit, $Sc_2(SeO_3)_3 + 3H_2SeO_3$ erhält man durch Uebergiessen des obigen Salzes mit wässeriger Lsg. von 3 Mol. seleniger Säure und Eindampfen. In H_2O unlösl., kalte HCl greift es nicht an, wohl aber warme.

Das von Cleve beschriebene Salz, **$3Sc_2O_3$, $10SeO_2 + 4H_2O$** hält Nilson für ein Gemisch von neutralem und saurem Salz.

Scandiumnitrat. Wird durch Eindampfen der salpetersauren Lsg.

der Erde in kleinen, feinen, zerfliesslichen Säulen erhalten. Schmilzt beim Erhitzen, wird dann teigig oder fest und liefert ein basisches, in H_2O lösl. Nitrat bei sehr starkem Erhitzen geht HNO_3 fort und das Salz wird unlösl.

Scandiumoxalat $Sc_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$. Durch Fällen einer Lsg. des Sulfats mit Oxalsäure erhalten. Voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Schwerlösl. in reinem H_2O; 1 Thl. Salz löst sich in 1080 Thln. H_2O, welches 0,96% H_2SO_4 enthält.

Gadebusch.

Gallium.

Ga; AG. 69,9, W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. Ga wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran in Zinkblende von Pierrefitte entdeckt, indem er in dem Funkenspectrum der Blende zwei violette Linien fand. Schon Mendelejeff (Spl. 8. 200; C. r. **81**. 969; J. **1875**. 207) hatte 1871 auf Grund seiner Betrachtungen über die periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren AG. die Existenz eines Metalls wie des Ga vorausgesagt. Er nannte dasselbe Elkaaluminium und vermuthete das AG. 68, das SG. 5,8 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **81**. 493 und 1100; J. **1875**. 205; C. r. **82**. 168. 1036 und 1098; **83**. 611, 636, 663, 824 und 1044; J. **1876**. 241; A. ch. [5]. **10**. 100; C. r. **86**. 756, 941, 1240; **93**. 294, 329, 815; **94**. 695, 1154, 1227, 1439, 1625; **95**. 18. 157, 410, 503, 703, 1192, 1332; Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch, C. r. **86**. 475, 577.)

Vorkommen. In Zinkblenden, namentlich in der schwarzen Blende von Bensberg am Rhein und der Grube Lüdritz, der gelben Blende von Asturien und der braunen Blende von Pierrefitte (Pyrenäen). Aus 430 kg der letzteren gewann man 0,65 bis 1 g Ga. Weniger Ga enthalten Tutia aus den Zinkhütten der Société de la Vieille-Montagne, Cadmia fornacum von Corphalie, sehr geringe Mengen gelbe Blende von Mandesse, braune aus Schweden und von Schwarzenberg in Sachsen und einige amerikanische Zinkblenden (B. Cornwall, Ch. Z. **1880**. 443). Strahlige Blende und Zinkblech von Vieille-Montagne, Bleiglanz von Pierrefitte, Zinkspath von Sardinien und von Gard. Der Destillationsrückstand eines Zn von unbekannter Herkunft enthielt erhebliche Mengen von Ga (Delachanal und Mermet, B. **11**. 91. Corresp.).

Gewinnung. Man löst die Blenden in Königswasser, HCl oder H_2SO_4, fällt aus der sauren Lsg. Cu, As, Pb, Cd, In, Tl, Hg, Ag, Bi, Sn, Sb, Au und Se durch Zn, filtr. und erh. das Filtr. mit überschüssigem Zn 6 bis 24 Stunden, oder so lange, bis eine filtr. Probe mit 0,2 Vol. kalkhaltigem Brunnenwasser versetzt, sich stark trübt. Nach Verdünnen der Lsg. mit 0,3 Vol. desselben Brunnenwassers, wird

der aus basischen Salzen bestehende Niederschlag vom Zn getrennt und filtr. Er enthält ausser Ga auch Al, basische Fe- und Zn-Salze, SiO_2, Co, Cr und Reste der im ersten Zinkniederschlage enthaltenen Metalle. Der Niederschlag wird in HCl gelöst, in die Lsg. H_2S geleitet, filtr., H_2S verjagt und das Filtr. durch in kleinen Mengen zugesetztes Na_2CO_3 gefällt. Die Fällung wird so lange fortgesetzt, wie der Niederschlag noch Galliumlinien im Funkenspectrum zeigt. Man löst alle Fällungen in H_2SO_4, dampft ab, nimmt in H_2O auf, verd. stark und fällt durch Kochen das Ga als basisches Sulfat. Der heiss filtr. Niederschlag wird in H_2SO_4 gelöst, mit überschüssigem KOH versetzt, welches Eisenoxyd fällt, und durch anhaltendes Einleiten von CO_2 in die alkalische Lsg. das Galliumoxyd gefällt. Letzteres löst man in wenig H_2SO_4, versetzt mit schwach saurem Ammoniumacetat, leitet H_2S ein, wobei das Ga nicht gefällt wird, filtr. die essigsaure Lsg. und erh. zum Sieden. Das Ga wird hierbei zum grössten Theil gefällt. Durch wiederholtes Lösen in H_2SO_4, Versetzen mit überschüssigem KOH und Elektrolysiren der alkalischen Lsg. wird das Ga metallisch abgeschieden. Hiernach erh. man das Metall mit chlorfreier HNO_3 auf 60 bis 70° (Boisbaudran).

Boisbaudran und Jungfleisch (C. r. 86. 475) behandelten gepulverte und geröstete Blende von Bensberg mit nur so viel H_2SO_4, dass ein Theil des Zn als basisches Sulfat und mit ihm alles Ga ungelöst bleibt. Dieselben lösen nach Entfernung der Zinkvitriollsg. den ungelösten Antheil in überschüssiger H_2SO_4, reduziren Eisenoxyd durch Zn zu Oxydul und fällen die Lsg. in Antheilen mit Na_2CO_3. Die Niederschläge werden noch mehrere Male der fraktionirten Fällung mit Na_2CO_3 unterworfen, dann in H_2SO_4 gel., die freie Säure wird verjagt, die Lsg. mit viel H_2O gekocht, wobei sich etwas Titansäure ausscheidet, und in das Filtr. H_2S eingeleitet. Das Filtr. versetzt man dann mit Ammoniumacetat und fällt das Zn mit dem Ga nochmals mit H_2S. Die Sulfide löst man in H_2SO_4 und entfernt aus der Lsg. durch fraktionirte Fällung mit Na_2CO_3 den grössten Theil des Zn. Hierauf wird der Niederschlag genau in der nöthigen Menge H_2SO_4 gelöst und durch H_2S noch etwas Cd, Pb, In, Zn u. s. w. entfernt. Die verd. Lsg. wird zum Sieden erh., der sich ausscheidende Niederschlag von basischem Galliumsulfat heiss filtr. und heiss ausgewaschen. Das basische Salz wird wie oben in KOH gelöst, aus der ganz schwach mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. fällt man den Rest des Fe und In mit H_2S, bildet durch Kochen des Filtr. mit einer grossen Menge H_2O das basische Salz und elektrolysirt (vergl. Schucht, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 39. 121). Es wurden aus 4300 kg obiger Blende auf diese Weise 62 g rohes und 55 g reines Ga erhalten. Die Reinigung des flüssigen Metalls geschieht durch Erwärmen mit verd. HCl und verd. Kalilauge und mehrmaliges Umkrystallisiren.

Eigenschaften. Grauweisses, glänzendes, in Octaëdern oder breiten Tafeln kryst. Metall mit grünlichblauem Reflex, schmilzt bei 30,15° zur schön silberweissen Flüss. mit röthlichem Reflex und bleibt selbst bei 0° oft überschmolzen. Auch beim Reiben mit Pt oder einer Stahlnadel erstarrt es nicht, sofort jedoch beim Einbringen eines festen Stückchen Ga. Ein wiederholt von Ga zurückgeworfener

Lichtstrahl erscheint schön blaugrün. Hart, wird unter dem Hammer rasch spröde und bröcklig. Kleine Stücke haben beträchtliche Festigkeit, dünne Bleche lassen sich mehrmals biegen, ohne zu zerbrechen; gibt auf Papier einen bläulichgrauen Strich. SG. des festen Metalls bei 23 bis 24,5° gegen H_2O von derselben T. 5,935 bis 5,956, des geschmolzenen, noch nicht wieder erstarrten 6,069 bei 24,7°. Krystalle von Ga schwimmen auf dem flüssigen Metall. Spez. Wärme des Metalls nach Berthelot zwischen 23 und 12° 0,079, die des flüssigen Metalls zwischen 106 und 12,5° 0,0802. Die Atomwärme des festen Ga ist mithin 5,52. Schmelzwärme bei 13° 19,11 cal. Flüssiges Ga ist nach Regnault (C. r. 86. 1457) dem festen gegenüber elektronegativ. Das Flammenspectrum des Ga ist schwach und verschwindet rasch, das Funkenspectrum zeigt zwei schöne violette Linien bei 4170 und 4031. Beide Linien sind (Liveing und Dewar, Proc. Roy. Soc. 28. 471) umgekehrt worden. An feuchter Luft wird Ga oberflächlich matt, bis zum Rothglühen erh. oxydirt es sich nur oberflächlich und verdampft noch nicht bei Weissglut. Reiner trockner O ist bis 260° ohne merkbare Wirkung, bei Rothglut erzeugt er eine dünne Oxydschicht. Das elektrolytisch hergestellte Metall dekrepitirt in heissem H_2O wahrscheinlich durch einen Gehalt an Alkalimetall; lösl. in HCl (festes Ga löst sich viel leichter als flüssiges), KOH und wässerigem NH_3, in warmer verd. und konz. HNO_3 unter Bildung von Nitrat und Entwickelung rother Dämpfe. Cl greift es schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung an, Br wirkt nicht so heftig, J erst beim Erwärmen. Bildet mit Al Legirungen.

AG. durch Umwandlung des Ga in Oxyd 69,698, durch Glühen von Galliumammoniumalaun 70,032 (Lecoq de Boisbaudran), nach Lothar Meyer und Seubert 69,9.

Ga nimmt nach AG. und SG. den Platz des Ekaaluminiums im System ein. Seine Eigenschaften stehen aber nicht durchweg zwischen Al und In. Es ist hart und spröde, leichter schmelzbar als In, das Oxyd scheidet sich bei fraktionirten Fällungen vor Al_2O_3 und In_2O_3 aus und ist in NH_3 in beträchtlicher Menge lösl.

Galliumoxydul GaO (?) scheint beim Erhitzen des Oxyds im H-Strome zum Rothglühen als bläulichgraue gefrittete Masse zu entstehen und sich auch beim Glühen des Metalls im O-Strome zu bilden. Lösl. in HNO_3, ohne rothbraune Dämpfe zu entwickeln und ohne Gasentwickelung in verd. H_2SO_4. Letztere Lsg. entfärbt Chamäleonlsg. (Duprée, C. r. 74. 720).

Galliumoxyd Ga_2O_3, MG. 187,8; 100 Thle. enhalten 74,4 Ga und 25,6 O. Entsteht durch Erhitzen des Nitrats, nach Boisbaudran (Bl. [2] 29. 385) durch Oxydation des Ga mit HNO_3. Weisse, zerreibliche Masse, spez. Wärme 0,1062, nach starkem Glühen unlösl. in Säuren oder Kalilauge, wird beim Schmelzen mit KOH oder $HKSO_4$ leicht angegriffen, durch H zu Oxydul, bei lebhaftem Rothglühen zu Ga reduzirt.

Galliumhydroxyd wird aus Galliumsalzlsgn. durch Karbonate und Bikarbonate der Alkalien gefällt und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels merklich lösl., leichter lösl. in NH_3 und Ammoniumkarbonat, sehr llösl. in Kalilauge. Weinsäure hindert die Fällung des Hydroxyds.

Ga bildet farblose Salze (Gallisalze), welche sich vom Oxyd ableiten. Die neutralen verd. Lsgn. scheiden beim Erwärmen basische Salze aus, die beim Erkalten wieder in Lsg. gehen. Weder Zn noch Cd scheiden Ga ab. Bei längerer Einwirkung des Zn bildet sich ein basisches Zinksalz, welches das Ga als Oxyd oder basisches Salz fällt. NH_3 fällt die Lsgn., der Niederschlag ist im Ueberschuss und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen lösl. Durch überschüssige Essigsäure wird die ammoniakalische Lsg. gefällt. Ist ein Zinksalz zugegen, so wird fast alles Ga mit den ersten Antheilen des Zn durch NH_3 gefällt. KOH erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Niederschlag (bei Gegenwart von Cd, Fe, In etc. halten deren gefällte Oxyde merkliche Spuren von Ga zurück); aus dieser Lsg. fällt CO_2 Galliumoxyd. Na_2CO_3 fällt in der Kälte und Wärme, kohlensaures Ammoniak verhält sich wie NH_3. Kohlensaurer Baryt fällt die Salze in der Kälte. H_2S und Schwefelammonium fällen Ga nicht, bei Gegenwart anderer Metalle wird aus ammoniakalischen und essigsauren Lsgn. neben dem fremden Metall auch Ga als Schwefelgallium oder Galliumoxyd gefällt: bei hinreichendem Zn wird Ga vollständig gefällt. Aus einer konz. Lsg. von Galliumchlorür in NH_3, welche Ammoniumtartrat enthält, fällt NH_3 weisse Flocken. Essigsaures Ammoniak trübt die kalte neutrale Lsg. des Sulfats; die Lsg. klärt sich bei einem Ueberschuss des Acetats wieder, wird jedoch durch Kochen und Verdünnen derselben wieder gefällt. Ferrocyankalium erzeugt einen in HCl unlösl. Niederschlag, bei einem Gehalte von $^1/_{115000}$ Ga noch eine merkbare, bei einem Gehalte von $^1/_{175000}$ Ga noch eine schwache Trübung. Durch Kupferhydroxyd, Cu und Kupferoxydul oder Schwefelarsen wird Ga als Oxyd gefällt. Man kann noch 0,17 mg Ga aus 1 l Flüss. abscheiden. Zn fällt saure Lsgn. nicht. Wird die Lsg. neutral, so wird Ga_2O_3 in weissen Flocken gefällt (sehr empfindliche Reaktion). Aus saurer Lsg. durch Zn gefällte Metalle reissen etwas Ga mit sich nieder.

Galliumchlorür $GaCl_2$. MG. 140,9; 100 Thle. enthalten 49,6 Ga, 50,4 Cl. Ga verbrennt beim Erwärmen im schwachen Cl-Strome mit fahler Flamme zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, wenig flüchtigen Flüss., welche beim Erkalten erstarrt und weisse, durchsichtige Krystalle bildet. S. 164°, Sied. gegen 535°. Es hält sich monatelang flüssig (Ueberschmelzung). Erh. man die weissen Krystalle bis nahe zum S., so werden sie grau, sie schmelzen dann zu farbloser Flüss., die erstarrte Masse wird aber wieder grau. H_2O wirkt sehr heftig auf das Chlorür ein; an feuchter Luft zerfliesst es zu einem klaren Syrup unter Entwickelung eines Gases. Bei Zusatz von wenig H_2O entsteht ein flockiger, grauschwarzer Körper, der H_2O zersetzt (Oxychlorür?), in verd. Säuren sich löst und Permanganat reduzirt. An der Luft löst sich der graue Körper wieder in der Mutterlauge und nun fällt NH_3, daraus wohl weisses Hydroxyd. Beim Lösen von Ga in wenig konz. HCl entsteht Chlorür oder Oxychlorür, welches beim Verdünnen mit H_2O lebhaft H entwickelt (C. r. 95. 18). Dieser H riecht nach H_2S und wie der mit unreinem Zn entwickelte H.

Galliumchlorid Ga_2Cl_6; MG. 352,8; 100 Thle. enthalten 39,7 Ga, 60,3 Cl. Entsteht beim Verbrennen von Ga im starken Cl-Strom und wird durch wiederholte Dest. in N gereinigt. Lange, weisse Nadeln,

die sich durch Sublimation reinigen lassen. S. 75,5°, Sied. gegen 215 bis 220°, neigt weniger zu Ueberschmelzung als das Chlorür. Geschmolzen absorbirt es Gase wie N und Cl, welche bei der Kryst. entweichen. Mit Cl färbt es sich dunkelgelb. D. nach Lecoq de Boisbaudran bei 273° 11,9, bei 357° (in Hg-Dampf) 10,0, bei 447° in S-Dampf 7,8. Friedel fand dieselbe nach der Methode von V. Meyer im ersteren Falle = 8,5, im letzteren = 6,6. (Berechnung für $Ga_2Cl_6 = 12,2$, für $GaCl_3 = 6,1$). Friedel und Krafts (C. r. **107**. 306) fanden nach Dumas' Methode bei 237 bis 273° nahezu 12,2, bei 307° 10,6; bei 440° 7,8 (vergl. Nilson und Pettersson, C. r. **107**. 527). Der Dampf dissoziirt also bei Tn. oberhalb des S. in 2 Mol. $GaCl_3$. SG. des geschmolzenen Chlorids bei 80° 2,36 (auf H_2O von gleicher T. bezogen). Raucht an der Luft und zerfliesst zu dickem Syrup, welcher bei gelinder Wärme getrocknet, eine amorphe Masse bildet. Dieselbe zieht wieder H_2O an und bildet eine Gallerte, die in H_2O völlig lösl. ist und beim Stehen in geschlossenen Röhren octaëdrische Krystalle von wasserhaltigem basischem Chlorid, $Ga_2Cl_6 + 12H_2O + 2(Ga_2O_3 + H_2O)$ oder $3Ga_2Cl_2O_2 + 14H_2O$ ($Ga_2Cl_2O_2 + 5H_2O$?) ausscheidet. Diese Krystalle sind leicht lösl. in Kalilauge, langsam lösl. in HCl, nicht in H_2O und HNO_3. Auch aus neutralen oder schwach sauren Lsgn. scheidet sich ein Oxychlorid als weisser Niederschlag aus. Die Lsgn. trüben sich stark beim Erhitzen, werden aber beim Erkalten wieder klar. Wasserhaltiges Chlorid entsteht auch beim Lösen von Ga in HCl oder Königswasser. Lecoq de Boisbaudran erhielt ein sehr flüchtiges Chlorid von anderer Krystallform, aber gleichem S., welches bei schnellem Erhitzen in das gewöhnliche Chlorid übergeht.

Galliumbromide entstehen ähnlich wie die Chloride und sind diesen sehr ähnlich.

Galliumjodide. Ga und J vereinigen sich unter Feuererscheinung zu gelblichen Krystallmassen, die weniger schmelzbar und flüchtig sind als die Chloride und Jodide.

Galliumoxydulsulfat aus Galliumoxydul und H_2SO_4; farblos, reduzirt Permanganat.

Galliumsulfat $Ga_2(SO_4)_3$, weisse, perlglänzende Lamellen oder Nadelsterne. In H_2O und Weingeist (60%) llösl., in Ae. unlösl. Die wässerige Lsg. zum Sieden erh. scheidet basisches Salz ab, welches sich beim Erkalten wieder löst. Essigsäure hindert die Abscheidung des basischen Salzes. Spez. Wärme 0,146. Beim Erhitzen des sauren Salzes entweicht H_2SO_4, es entsteht ein wasserfreies, weisses, llösl. Salz, bei Rothglut bleibt Ga_2O_3 zurück.

Galliumammoniumsulfat, Galliumammoniumalaun, $(NH_4)_2SO_4 + Ga_2(SO_4)_3, 24H_2O$ aus neutralem Galliumsulfat und $(NH_4)_2SO_4$. Würfel und Octaëder. In kaltem H_2O und schwachem Weingeist lösl., die wässerige Lsg. scheidet beim Erhitzen fast alles Ga aus, die konz. trübt sich nur und klärt sich beim Erkalten wieder.

Galliumnitrat $Ga_2(NO_3)_6$; MG. 511,8; 100 Thle. enthalten 36,69 Ga_2O_3, 63,31 N_2O_5. Die Lsg. von Ga in HNO_3 gibt beim Verdampfen einen Syrup, der im Exsiccator zu einer zerfliesslichen weissen Masse erstarrt und beim Trocknen im Luftstrome (bei 40°) wasserfrei wird. Schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich bei 110° und hinterlässt bei 200° reines Galliumoxyd (Dupré, C. r. **74**. 720).

Galliumaluminium. Die Al-reichen Legirungen erhält man durch Zusammenschmelzen bei Rothglut. Glänzend, spröde und wenig fest. Sie zersetzen kaltes H_2O, rascher bei 40°, unter Entwickelung von H und Abscheidung von Thonerdeflocken, wobei alles Ga in Kugeln abgeschieden wird. Ga-reichere Legirungen erhält man durch Eintragen von Al in flüssiges Ga. Sie sind flüssig oder teigig, sehr glänzend, wenig oxydirbar an der Luft, zersetzen H_2O sehr lebhaft. Geringe Mengen eines Ga-Krystalls bewirken eine Kryst. des Ga (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 86. 1240).

Gadebusch.

Indium.

In; AG. 113,4; W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. In wurde 1863 von Reich und Richter in Freiberg bei der spectroskopischen Untersuchung der Zinkblenden entdeckt. Der Name bezieht sich auf zwei charakteristische indigblaue Linien im Spectrum (J. pr. **89**. 441; **90**. 175; **93**. 480).

Vorkommen. In findet sich nicht gediegen, meist als Schwefelverbindung in den Zinkblenden, z. B. in den Blenden von Freiberg, Schönfeld bei Schlaggenwald in Böhmen (Kachler), Breitenbrunn in Sachsen, dem sogen. Christophit (Winkler) und in dem aus diesen Blenden bereiteten Zn. Das aus Freiberger Erzen dargestellte Cd enthält auch ganz geringe Mengen In. Winkler (J. pr. **94**. 1; **95**. 414; **98**. 344; **102**. 273) fand im Zinkstaub nur 0,0131% In. Freiberger Zink enthält bis 0,1%, der Christophit 0,0062% In. In dem zinkischen Ofenrauche der Juliushütte bei Goslar fand Böttger (J. pr. **98**. 26) 0,1%. Streng fand In (Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1865** Nr. 23) in Hüttenprodukten von Rammelsberger Erzen, Hoppe-Seyler (J. pr. **100**. 881) im Wolfram einer Tübinger Sammlung und im Wolfram von Zinnwald. Nach A. und G. Denegri (B. **1878**. 1249 Corr.) soll Galmei von Oneta (Bergamo) eine hinreichende Menge In enthalten, um das Mineral darauf zu verarbeiten. Nach Lockyer (Lond. R. Soc. Proc. **27**. 279) ist In auch in der Sonnenatmosphäre enthalten.

Gewinnung. Man löst Freiberger Zn bis auf einen kleinen Rest in verd. HCl oder H_2SO_4, digerirt die Lsg. nach Aufhören der Gasentwickelung 24 bis 36 Stunden mit dem ungelösten Zn, wobei alles In neben Pb, Cu, Cd, Sn, As und Fe als Schlamm abgeschieden wird, wäscht letzteren mit H_2SO_4-haltigem H_2O, löst in HNO_3, versetzt mit H_2SO_4 im Ueberschuss und verjagt durch Eindampfen die HNO_3. Beim Behandeln des Rückstandes mit H_2O lösen sich die Sulfate des In, Zn, Cd, Cu und Fe, nur das des Pb bleibt zurück. Der durch NH_3 erhaltene Niederschlag, In und Fe enthaltend, wird nach dem Auswaschen in wenig HCl gelöst, zu der Lsg. ein Ueberschuss von saurem Natriumsulfit gesetzt und eine Zeit lang gekocht. Indiumsulfit scheidet sich hierbei als feinkryst. Pulver aus (Bayer, A. **158**. 372). Nach Böttger (J. pr. **107**. 39) behandelt man den Schlamm mit HNO_3, erh. dann

mit Ueberschuss von konz. H_2SO_4, um die Metalle in die Sulfate überzuführen, verd., filtr., leitet H_2S in die stark saure Lsg., erw. das Filtr. und fällt mit überschüssigem NH_3 das In (Pb- und Fe-haltig) als Hydroxyd. Nach dem Auswaschen desselben mit H_2O löst man in H_2SO_4, fällt das In mit Zn, presst es zwischen Fliesspapier und schmilzt unter einer Decke von Cyankalium. Winkler (J. pr. **102**. 276) übergiesst den indiumhaltigen Schlamm mit dem gleichen Gewicht konz. H_2SO_4, lässt einige Zeit stehen, glüht in einer Muffel und löst den Rückstand in H_2O. Man verfährt dann wie oben, um das Indiumhydroxyd zu fällen. Dasselbe löst man in HCl reduzirt mit SO_2 und fällt bei Luftabschluss durch kohlensauren Baryt reines Hydroxyd. Weselsky (J. pr. **94**. 443) fällt das In aus der rohen Salzlsg. mit unterschwefligsaurem Natrium. Blende wird fein gemahlen und bei dunkler Rothglut geröstet. Die erhaltenen Sulfalte werden mit H_2O ausgezogen und aus dieser Lsg. durch Zn unreines In gefällt. Stolba formt aus der gepulverten Blende mit Hülfe von gebranntem Gips (10%) Scheiben und röstet diese.

Eigenschaften. Weisses, in der Farbe dem Pt ähnliches, sehr weiches Metall, färbt stark ab, SG. 7,11 bis 7,28 bei 20,4° (Reich und Richter); 7,362 bis 7,420 bei 16,8° (Winkler). Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° 0,0000417, zwischen 0 und 100° im Mittel 0,0000459 (Fizeau, C. r. **68**. 1125). Spez. Wärme nach Bunsen (P. A. **141**. 1) 0,05695 zwischen 0 und 100°; elektrischer Leitungswiderstand (S), bezogen auf Hg, wird durch die Formel $S = 0,08903\,(1 + 0,004744\,t)$ ausgedrückt (Th. Erhard, P. A. [2] **14**. 504). Das Spectrum ist durch zwei Linien ausgezeichnet, eine intensiv blaue (In α) jenseits F, bei 110 der Skala (Na = 50), und eine schwächere violette (In β) zwischen G und H bei 147 der Skala (Schrötter, J. pr. **95**. 441). Wellenlängen der Linien 4510 und 4101 nach Thalén. Derselbe beobachtete noch eine schwächere Linie 4532; Clayden und Heycok (Phil. Mag. [5] **2**. 387) beobachteten noch andere Linien im Orange (6193) und im Grün (5250). Die Linien 4101 und 4510 sind von Lockyer und Roberts und von Liveing und Dewar umgekehrt worden. S. 176°, lässt sich jedoch nicht in Glasgefässen destilliren (Winkler). Weniger flüchtig als Cd und Zn. Nach Ditte (C. r. **72**. 858) bei Rothglut flüchtig. In der elektrischen Spannungsreihe steht In neben Cd und Zn, wo Zn das elektropositivere, In das elektronegativere Element ist; wird daher durch Zn und Cd aus seinen Lsgn. abgeschieden. Behält in feuchter und CO_2-haltiger Luft lange seinen Glanz, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit violettem Lichte und bräunlichem Rauche zu Oxyd. H_2O wird selbst bei Siedhitze von In nicht zerlegt. Verbindet sich bei der Rothglut nahe liegender T. mit S und den Halogenen. Lösl. in verd. HCl und H_2SO_4 unter Entwickelung von H. Entwickelt mit konz. H_2SO_4 erh. SO_2, mit HNO_3 Stickoxyd. Durch Glühen mit Kohle oder im H-Strome werden die Oxyde zu Metall reduzirt.

AG. nach Reich und Richter durch Glühen des Oxydes 113,3, bei Zersetzung von Natriumgoldchlorid durch In 113,46. Winkler fand 113,58 und 113,43 und durch Fällen von neutralem Natriumgoldchlorid mit In 113,31, nach Bunsen 113,76. Dies AG. weist dem In seinen Platz neben dem Al an, das SG. des dampfförmigen Indium-

chlorid führt indess zu der Formel $InCl_3$ und man nimmt daher In als dreiwerthig an. Die aus dem Avogadro'schen Gesetz gezogenen Folgerungen scheinen hier den aus dem Gesetz der spez. Wärmen sich ergebenden zu widersprechen. Der Widerspruch löst sich aber durch die Annahme, dass das Mol. In_2Cl_6 bei hoher T. in $2 InCl_3$ zerfällt.

Indiumoxydul InO; MG. 129,4; 100 Thle. enthalten 87,65 In, 12,35 O. Entsteht durch Erh. von Indiumoxyd im H-Strome auf ca. 300°. Leichtes, lockeres, schwarzes Pulver, welches, trocken an die Luft gebracht, sehr pyrophorisch ist; gibt mit konz. HNO_3 unter Entwickelung von Stickoxyd Indiumoxydnitrat; verd. Säuren lösen es allmählich.

Indiumoxyd In_2O_3; MG. 274,8; 100 Thle. enthalten 82,53 In, 17,47 O. Entsteht durch Erh. von In an der Luft weit über seinen S. hinaus, beim Glühen von Hydroxyd, Nitrat oder Karbonat. Dichtes, honiggelbes (vielleicht weisses) Pulver, bei einem Eisengehalt dunkler gefärbt. Beim Erhitzen dunkler werdend, in der Glühhitze rothbraun. Bei Weissglut nicht flüchtig und unschmelzbar. SG. 7,179 (Nilson und Pettersson, B. **13**. 1459), spez. Wärme 0,0807, langsam lösl. in kalten, leicht in heissen Säuren, wird durch Na leicht, durch Kohle viel schwerer reduzirt. In H beginnt bei 190 bis 200° die Bildung von H_2O, bei 300° wird es zu InO reduzirt, bei höherer T. zu In.

Indiumhydroxyd, Indiumoxydhydrat $In_2(OH)_6$. Durch Fällen von Indiumsalz mit NH_3. Weisser, voluminöser, gallertartiger Niederschlag. An der Luft getrocknet hornartig durchscheinend. Heiss gefällt ist es dicht und bildet nach dem Glühen erbsengelbes Oxyd. Lösl. in KOH und NaOH, nicht in NH_3. Das Hydrat ist eine starke Base und bildet mit den meisten Säuren Salze.

Erh. man Indiumoxyd im H-Strome auf 190 bis 200°, so resultirt ein grünes Oxyduloxyd In_7O_9 ($3 InO$, $2 In_2O_3$); bei 230° entsteht ein graues Oxyduloxyd In_4O_5 ($2 InO$, In_2O_3). Beide Oxyde sind pyrophorisch und gehen leicht in gelbes Oxyd über.

Die Indiumverbindungen färben die Flamme blauviolett. Vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda erh., geben die Verbindungen weisse Metallkügelchen, welche in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag liefern. KOH und NaOH geben einen weissen, voluminösen Niederschlag von Indiumhydroxyd, im Ueberschuss lösl. Kochen der Lsg. oder Zusatz von Salmiak befördert die Abscheidung. NH_3 fällt Hydroxyd, unlösl. im Ueberschuss. Weinsäure hindert die Fällung durch NH_3, KOH und NaOH. Kohlensaure Alkalien fällen Indiumkarbonat gallertartig, lösl. in kohlensaurem Ammoniak, beim Kochen aus der Lsg. wieder abscheidbar. Natriumphosphat fällt weisses Phosphat, oxalsaure Alkalien in konz. Lsgn. kryst. Oxalat. Durch Natriumacetat wird aus der Sulfatlsg. basisch Sulfat gefällt. Natriumthiosulfat fällt aus neutraler Lsg. beim Kochen ein Gemenge von S und Sulfit, welches sich rasch oxydirt. $BaCO_3$ fällt aus Indiumsalzlsgn. basisches Salz (Unterschied von Zinkoxyd-, Manganoxydul-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydul- und Eisenoxydulsalzen). Gegen H_2S verhält sich In wie Zn, aus essigsaurer Lsg gelber Niederschlag. Aus einer Weinsäure enthaltenden Lsg. fällt Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich Indiumhydrosulfid. Derselbe wird mit Essigsäure behandelt gelb. In heissem, gelbem Schwefelammonium lösl., beim Er-

kalten sich wieder abscheidend. Schwefelkalium fällt aus sauren Lsgn. auch gelbes Sulfid, welches im Ueberschuss lösl. ist. Ferrocyankalium fällt weiss, Cyankalium fällt weisses, im Ueberschuss lösl. Cyanid. Diese Lsg. scheidet beim Kochen Indiumoxydhydrat ab.

Indiummonochlorid InCl; MG. 299,8; 100 Thle. enthalten 76,2 In, 23,8 Cl. Entsteht aus dem Dichlorid durch Einwirken von metallischem In (Nilson und Pettersson, B. 691 c. **1888**; C. r. **107**. 500). In der Hitze blutrothe Flüss., erstarrt zu einer röthlichen, hämatitähnlichen Masse, bildet mit H_2O Trichlorid und In. D. 5,5 bis 5,3 bei 1100 bis 1400° (theor. 5,14).

Indiumdichlorid $InCl_2$; MG. 368,8; 100 Thle. enthalten 61,5 In, 38,5 Cl. Entsteht durch Erh. von In im HCl-Strome. Bernsteingelbe Flüss., erstarrt zu einer weissen, kryst. Masse, bildet mit H_2O Trichlorid und In. D. 7,67 bei 958°, 6,54 bei 1167° und 6,43 zwischen 1300 und 1400° (theor. 6,36).

Indiumtrichlorid In_2Cl_6; MG. 439,8; 100 Thle. enthalten 51,6 In, 48,4 Cl. Entsteht beim Verbrennen von In oder beim Glühen eines Gemenges von Indiumoxyd mit Kohle und bei gelindem Glühen des Dichlorids im Cl-Strome. Weisse, über 440° flüchtige, an der Luft zerfliessliche Blättchen. In H_2O unter Zischen lösl. Auf dem Wasserbade unzersetzt verdampfbar, zersetzt sich bei höherer T. in unlösl. basisches Chlorid. D. nach V. und C. Meyer (B. **1879**. 612) bei Hellrothglühhitze 7,87; bei höherer T. dissoziirt es. Bildet mit KCl und NH_4Cl die Doppelsalze $6KCl, 2In_2Cl_6 + 3H_2O$ und $4NH_4Cl, 2In_2Cl_6 + 2H_2O$. Mit Lithium- und Platinchlorid bildet es auch Doppelsalze.

Indiumbromid In_2Br_6 ensteht aus In bei mässigem Erwärmen in einem mit Br beladenen CO_2-Strom; weisse, leicht lösl. Blättchen. In_2O_3 scheint in Br-Dampf ein weisses, amorphes, nicht flüchtiges Oxybromid zu bilden.

Indiumjodid In_2J_6 entsteht unter starker Wärmeentwickelung bei schwachem Erwärmen von In mit J; gelb, kryst., schmilzt leicht zu braunrother Flüss. (R. Meyer).

Indiumsulfid In_2S_3. Durch Glühen von In oder In_2O_3 mit S. Durch Glühen eines Gemenges von In, S und Soda, durch Trocknen von Indiumsulfhydrat. Braunes, unschmelzbares Pulver oder gelbe, glänzende Blättchen mit einem Stich in's Grünliche, nicht flüchtig, unlösl. in H_2O, verbrennt an der Luft zu In_2O_3.

Indiumsulfhydrat wird aus neutralen oder schwach sauren, auch aus stark sauren, essigsauren Lsgn. der Indiumsalze durch H_2S gefällt; gelb, wenig lösl. in siedender Ammoniumsulfhydratlsg., auch in Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

Schwefelwasserstoff-Schwefelindium wird aus neutraler Indiumsalzlsg. durch gelbes Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gefällt, scheidet sich aus der Lsg. von Schwefelindium in Ammoniumsulfhydratlsg. aus; weiss, voluminös, gibt beim Trocknen Sulfid und H_2S, wird durch Säuren ebenso zersetzt, die dann auch das Sulfid lösen. Lösl. in gelbem Ammonium-, nicht in Kaliumsulfhydrat.

Kaliumindiumsulfid $K_2In_2S_4$ entsteht beim Glühen von 1 Thl. Indiumoxyd mit 6 Thln. Pottasche und 6 Thln. S und Auslaugen der Schmelze mit H_2O. Hyacinthrothe, glänzende, quadratische Blättchen,

oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft (Schneider, J. pr. [2] **9**. 209; **10**. 55; P. A. **151**. 437; **153**. 538).

Natriumindiumsulfid $Na_2In_2S_4$ entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Indiumoxyd mit 6 Thln. Soda und 6 Thln. S. Der wässerige Auszug gibt nach einiger Zeit einen flockigen Niederschlag, der, im Wasserbad getrocknet, $2H_2O$ enthält, welche bei höherer T. entweichen (Schneider).

Silberindiumsulfid $Ag_2In_2S_4$, durch Behandeln des entsprechenden Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten (Schneider).

Indiumsulfit $In_2(SO_3)_3, In_2O_3 + 8H_2O$ oder $In_2(SO_3)_3, In_2(OH)_6 + 5H_2O$ entsteht beim Kochen der Lsg. eines Indiumsalzes mit saurem Natriumsulfit. Weisses, kryst., in H_2O unlösl. Pulver, lösl. in H_2SO_3, scheidet sich beim Kochen der Lsg. allmählich wieder aus. Starke Säuren lösen es unter Abgabe von SO_2. Verliert bei 100° $3H_2O$, bei 280° entweicht SO_2 und bei Rothglut bleibt ein Metall enthaltendes Oxyd zurück. Das Salz eignet sich zur quantitativen Bestimmung des In (Bayer, A. **158**. 372).

Indiumsulfat $In_2(SO_4)_3$ entsteht beim Lösen von In in H_2SO_4, Eindampfen bis zur Trockne und Glühen. Weisses, sehr hygroskopisches, in H_2O lösl. Pulver, gibt bei stärkerem Erhitzen unlösl. basisches Sulfat. Die Lsg. des neutralen Sulfats liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade und Erhitzen auf 100° ein gummiartiges Salz mit $9H_2O$. Durch Verdunsten im Exsiccator erhielt R. Meyer ein kryst., zerfliessliches, saures Salz $In_2(SO_4)_3, H_2SO_4 + 8H_2O$.

Indiumkaliumsulfat $In_2(SO_4)_3, K_2SO_4 + 8H_2O$ entsteht beim Verdampfen der gemischten Lsgn. Warzenförmige Krystalle (Rössler, J. pr. [2] **7**. 14). Das Natriumsalz wird analog erhalten.

$2In_2(SO_4)_3, K_2SO_4 + 6H_2O$. Weisses, kryst., in H_2O unlösl. Pulver. Lösl. in HCl.

Indiumammoniumsulfat, Indiumammoniumalaun $(NH_4)_2SO_4, In_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Beim Verdampfen der wässerigen Lsg. in regul. Octaëdern erhalten, schmilzt bei 36° unter Abscheidung von wasserfreiem Salz. Löst sich bei 16° in 0,5 Thln., bei 30° in 0,25 Thln. H_2O. Aus der konz. heissen Alaunlsg. kryst. bei 36° ein Doppelsalz mit $8H_2O$ (Rössler l. c.).

Indiumnitrat $In_2(NO_3)_6 + 9H_2O$ entsteht beim Lösen von In in HNO_3. Zerfliessliche, in Alk. llösl. Lamellen, aus saurer Lsg. kryst. büschelförmig gruppirte lange Säulen, die über H_2SO_4 getrocknet $9H_2O$, bei 100° $3H_2O$ enthalten $In_2(NO_3)_6 + 3H_2O$. Beim Glühen basisches Salz, dann Indiumoxyd hinterlassend.

Indiumkarbonat, durch Fällen von wässerigen Indiumsalzen mit kohlensauren Alkalien erhalten. Weisses, kryst. Pulver, in überschüssigem Ammoniumkarbonat lösl., durch Kochen aus der Lsg. wieder fällbar. In bedeckt sich an der Luft sehr langsam mit einer dünnen, weissen Haut von Karbonat.

Indiumphosphat wird aus Indiumsalzlsg. durch Natriumphosphat weiss, voluminös gefällt.

Indiumacetat entsteht beim Lösen des kalt gefällten Hydroxyds in Eisessig. Bildet sehr leicht seidenglänzende Krystalle, die aus Eisessig, nicht aus heissem H_2O umkrystallisirt werden können.

Indium-Galliumlegirungen sind von Lecoq de Boisbaudran (C. r.

100. 701) untersucht worden. In_2Ga ist weiss, körnig, mit dem Messer schneidbar. Wird bei 46° weich und beginnt bei 56° zu schmelzen, ist bei 63° eine weiche Paste und bei 75 bis 80° völlig geschmolzen.

InGa ist weiss, weniger dicht, bei 16° hart, beginnt bei 16,5° zu schmelzen, bei 35° halbweich; crêmeartig bei 45°, bei 60 bis 80° zähflüssig.

$InGa_2$ ist weiss, teigig, erhärtet beim Berühren mit Ga.

$InGa_4$ ziemlich weiss, hart und bläulich werdend bei Berührung mit Ga, beginnt bei 16,9° zu schmelzen, ist bei 50° völlig geschmolzen.

Gadebusch.

Mangan.

Mn; AG. 54,8; W. 2, 4, vielleicht auch 6 u. 8.

Geschichtliches. Manganerze wurden bereits von den Alten in der Glasfabrikation benutzt (Plinius). Gahn oder John stellte 1807 (Gehlen, Journ. Chem. Phys. 3. 452) zuerst das Metall dar, nachdem schon Scheele (Crell, N. Entd. 1. 112, 140) und Bergmann (Opusc. 2. 201) 1774 die Verschiedenheit des in den Manganerzen enthaltenen Metalls von Fe, mit dem es bis dahin für identisch galt, ausgesprochen hatten. Der Name Manganes oder Mangan stammt von Buttmann (1808) und wurde durch Klaproth allgemein gebräuchlich. Näheres in Kopp, Gesch. d. Chem. 4. 82 (Braunschweig 1845).

Vorkommen. Niemals frei, in Form von Verbindungen sehr verbreitet, ein konstanter Begleiter des Fe in seinen Erzen; Manganerze sind: Pyrolusit oder Braunstein (MnO_2), Braunit (Mn_2O_3), Manganit oder hydratisches Manganoxyd [$Mn_2O_2(OH)_2$], Hausmannit (Mn_3O_4), Manganspath ($MnCO_3$), letzterer rein oder in isomorpher Mischung mit $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$. Ferner ist Mn in folgenden Mineralien enthalten: im Manganglanz und Hauerit mit S verbunden, im Reddingit als Phosphat, im Mangankiesel, Rhodanit und Paysbergit als Silikat und in zahlreichen nach der allgemeinen Formel $\overset{II}{M}MnO_3$ zusammengesetzten Mineralien, die als Salze einer manganigen Säure H_2MnO_3 betrachtet werden können (M = Ca, Ba, Zn, Co, Cu). Endlich findet es sich als Sulfat und Arseniat im Mineralreiche und in Form von $Mn(HCO_3)$ in einigen Mineralwässern. So enthält das Wasser von Excelsior Springs in der Nähe von Kansas in 1000000 Thln. 9,4 Thl. $Mn(HCO_3)_2$, gerechnet als $Mn(CO_3)$. Es kommt in Spuren in fast allen Brunnenwässern (Buchanan, L. R. Soc. Proc. 24. 593; J. **1876**. 1294), im Meerwasser (Forchhammer, Edinb. Soc. Proc. 2. Nr. 38. 303; J. **1850**. 621), den Pflanzen und daher auch in vielen thierischen Sekreten, Flüss. und Organen vor (Cottereau, J. **1849**. 530; Burin de Buisson, J. **1852**. 377; Pollacci, Naturforscher 4. 122; Horsford, J. **1851**. 602; Béchamp, C. r. **49**. 895; Campani, B. 5. 287) und wurde spectroskopisch in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen (Cornu, C. r. **86**. 315, 530).

Darstellung. 1. Ein inniges Gemisch von MnO_2 mit Kohle, durch wiederholtes Glühen von MnO_2 mit Oel erhalten, wird mit Oel zu Kugeln geformt und diese werden zwischen Kohlepulver erst zur Rothglut, dann im Windofen möglichst hoch erh. Das regulinische Rohmetall wird durch Umschmelzen mit $MnCO_3$ und Borax von C und Si befreit (John l. c.). Deville (A. ch. [3] **46.** 182) verwendet Mn_3O_4 und Zuckerkohle und erh. im Kalktiegel auf Weissglut (vergl. Valenciennes, C. r. **70.** 607; J. **1870.** 331; Mason u. Parkes, B. **4.** 534; Longhlin, Ch. N. **25.** 139; J. **1872.** 242). Tamm (Ch. N. **26.** 111; J. **1872.** 965) reduzirt bei Weissglut in mit einem Graphit-Lehmgemenge ausgekleideten Graphittiegel MnO_2 bei Gegenwart eines Flussmittels, bestehend aus 20 Thln. bleifreiem Flaschenglaspulver, 7 Thln. CaO, 7 Thln. $CaFl_2$, wovon 6 Thle. für je 1 Thl. Kienruss und 11 Thle. MnO_2 verwendet werden. Der neben Mn entstehende „grüne Fluss" gibt, mit MnO_2 und Kienruss — 7:10:1 — und etwas Oel gemengt, erst mässig, dann heftig in dem mit Holz bedeckten Graphittiegel geglüht, abermals Mn (4 Thle.) und grüne Schlacke, die unter Zusatz des obigen Flussmittels immer wieder verwendet wird. Das Rohmangan mit ca. 1% Si und 1% C besitzt dem Gusseisen analoge Eigenschaften („Gussmangan"). Durch Umschmelzen mit $MnCO_3$ im mit Holz bedeckten Tiegel erhält man daraus ein Metall mit 99,91% Mn.

2. $MnCl_2$ wird in konz. Lsg. in der Wärme elektrolysirt (Bunsen, P. A. **91.** 619).

3. $MnFl_2$ oder $MnCl_2 + CaFl_2$ oder $MnCl_2$ allein wird mit Na geglüht (Brunner, P. A. **101.** 264; Frémy, C. r. **44**, 632, J. **1857.** 201; Bullock, Ch. N. **60.** 20) oder es wird nach Glatzel (B. **22.** 2857) 1 Thl. $MnCl_2$ mit 2 Thl. KCl zusammengeschmolzen und in die flüss. Masse 0,15 Thle. Mg in Stücken allmählich eingetragen. Ausbeute 0,2 bis 0,25 Thle. Mn.

4. Möglichst konz. Lsg. von $MnCl_2$ gibt mit Natriumamalgam Manganamalgam (Giles, Phil. Mag. [4] **24.** 328; J. **1862.** 154; Roussin, J. pharm. [4] 3. 413; Moissan, C. r. **88.** 181). Ueber die Abscheidung von metallischem Mn aus neutralen Lsgn. von Manganosalzen liegen widersprechende Angaben vor bezüglich des Mg, Zn und Al. Nach Manck (Ueber d. Verh. d. Mg und Al gegen Salzlsgn., Göttingen, 1862) wird Mn durch Mg aus neutraler Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ oder $MnCl_2$ leicht, durch Al selbst beim Erwärmen nur wenig gefällt. Nach Phipson scheidet Mg aus Manganoxydulsalzlsgn. Mn regulinisch ab (J. **1864.** 192). Poumarède (C. r. **22.** 949) behauptet dasselbe vom Zn. Allem dem stehen die gegentheiligen Beobachtungen von Roussin (J. **1866.** 170), Comaille (C. r. **63.** 556; J. **1866.** 171), Kern (Ch. N. **33.** 236) entgegen.

Von Si, welches in Rohmangan bis ca. 7% enthalten sein kann, wird es durch Umschmelzen mit 2 Thln. NaCl, das 1% $KClO_3$ enthält, befreit. (Vergl. Bendix in A. W. Hofmann's Bericht über d. Entw. der chem. Ind., Braunschweig 1875. I. 842; Diehl, Chem. Ind. **1885.** 318).

Eigenschaften. Mn hat das Aussehen des Gusseisens, ist nach Deville etwas röthlich, lässt sich feilen, zerspringt jedoch unter dem Hammer, sehr politurfähig; SG. = 7,138 bis 7,206 (Brunner), 7,072 bis 7,231 (Bullok), SG^{22}_{22} = 7,3921 (Glatzel), übrigens je nach der

Darstellung zwischen 6,85 und 7,99 schwankend (Berthier, A. ch. 20. 187; Bergmann, Opusc. 2. 201; John). Das Brunner'sche Mn ist härter als Glas und Stahl. Spez. Wärme 0,1217, Atomwärme (für Mn = 55) 6,69 (Kopp, A. Suppl. 3. 290; J. **1864**. 49 nach Regnault). S. höher als bei Fe (Deville **1836**), 1900° (v. d. Weyde, nach Carnelley, B. **1879**. 441). Mn-Dampf gibt ein cannelirtes Absorptionsspectrum mit kontinuirlichen Absorptionen in Blau und Roth (Lokyer und Roberts, L. R. Soc. Proc. 23, 344; J. **1875**. 124). Das mittelst Lsg. von $MnCl_2$ oder zwischen Manganelektroden erzeugte Funkenspectrum zeigt nach Thalèn eine Anzahl markanter Linien in Orange, Blau und Violett mit folgenden Wellenlängen: 6521, 6016, 6013, 4823, 4783, 4765, 4762, 4753, 4235, 4027. Das von Simmler (P. A. **115**. 242) entdeckte, von Watts genau studirte (Phil. Mag. [4] **45**. 81) Bandenspectrum der Flamme des Bessemerprozesses gehört einem Manganoxyde an. Gladstone (J. **1869**. 172; vergl. **1868**. 118) leitet aus der Lichtbrechung der Mn-Verbindungen für Mn das spezifische Brechungsvermögen 0,222 (oder 0,476?) ab und das Refraktionsäquivalent 12,2 (in Permanganaten 26,2?). Mn ist schwach magnetisch (Faraday, Phil. Trans. **1846**. 41; P. A. **70**. 24), nicht magnetisch nach Glatzel (l. c.).

AG. Nach der Berechnung von Meyer und Seubert fand Turner (Phil. Mag. [2] **4**. 22; P. A. **14**. 211) durch Bestimmung des Cl in trockenem $MnCl_2$ 54,81, durch Wägung von $MnCO_3$ und Ermittelung seines Gehaltes an CO_2 55,92, durch Ueberführung von MnO in $MnSO_4$ 55,82; Berzelius (P. A. **8**. 185) erhielt durch Ueberführung von Metall in Mn_2O_3 56,51, durch Bestimmung des Cl in $MnCl_2$ (P. A. **8**. 74; J. **9**. 136) 54,98; Arfvedsohn (Schw. **42**. 202) ebenso 55,87, Hauer (A. W. **25**. 133) bei Ueberführung von MnO durch Glühen an der Luft in Mn_3O_4 54,89, derselbe (Ch. C. **1857**. 897; A. W. **25**. 122) durch Reduktion von $MnSO_4$ zu MnS mittelst H 54,78, Dumas (A. **113**. 25) durch Bestimmung des Cl in $MnCl_2$ 54,85; Rawack (A. **113**. 77; P. A. **107**. 605, 616) durch Reduktion von Mn_3O_4 in H und Wägen des H_2O 53,89; Schneider (A. **113**. 79, P. A. **107**. 605) durch Analyse des $MnC_2O_4 . 2H_2O$ aus der gefundenen CO_2 54,18, aus dem gefundenen H_2O 53,38, aus der Differenz zwischen Substanz, H_2O und CO_2 54,02; Dewar und Scott (L. R. Soc. Proc. **35**. 44; Ch. N. **47**. 98) durch Analyse des $AgMnO_4$ 55,038 für O = 16; Marignac (Arch. ph. nat. [3] **10**. 5, 193) durch Ueberführung von MnO in $MnSO_4$ 55,07; Meyer und Seubert adoptiren 54,8 (für H = 1).

Mn ist leicht oxydirbar, läuft an der Luft gelb und violett an, zerfällt nach längerer Zeit zu dunklem Pulver, zersetzt H_2O je nach seiner Gewinnungsart mehr oder weniger leicht, das elektrolytisch abgeschiedene stürmisch schon bei gewöhnlicher T., das Deville'sche langsam, bei 100° rascher, das Brunner'sche bei gewöhnlicher T. kaum. Es verbindet sich leicht direkt mit Cl, Br, S, P, auch mit B, Si, C, löst sich leicht in verd. Säuren, in konz. H_2SO_4 nur in der Wärme unter Entwickelung von SO_2. Nach Bullock ist das mittelst Na aus $MnCl_2$ dargestellte Mn nicht veränderlicher als Fe. Das aus dem Amalgam durch Dest. im Vakuum dargestellte Metall, in einem Strome von CO auf 400° erh., erglüht von einem Punkte aus und brennt von da ab

ohne äussere Wärmezufuhr im CO weiter. Dabei steigt die T. bis auf Weissglut und entsteht MnO und C. Mit derselben Leichtigkeit brennt das Mn in CO_2 (Guntz, C. r. **114**. 115).

Erkennung. Mn in seinen Verbindungen wird erkannt: an der amethystfarbigen Borax- oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme, die in der Reduktionsflamme entfärbt wird, an der grünen, Alkalimanganat enthaltenden Schmelze bei Erhitzen mit Soda und Salpeter oder $KClO_3$, an der violettrothen Färbung ($HMnO_4$) beim Erhitzen mit konz. HNO_3 und PbO_2, an der fleischfarbigen, in verd. Säuren llösl. Fällung auf Zusatz von $(NH_4)_2S$ zu neutralen Lsgn. der Mn-Salze (hydratisches MnS).

Anwendungen des Mangans. Metallisches Mn wird nur in Form seiner Legirungen technisch verwendet. Die Manganbronzen zeichnen sich bei grosser Dehnbarkeit und schönem Glanze durch ihre grosse Festigkeit aus. Ferromangan (siehe dieses bei Fe) spielt eine grosse Rolle in der Erzeugung von Bessemerstahl.

Mangan und Sauerstoff.

Die Oxyde des Mn sind sehr zahlreich. Nach ansteigendem Gehalte am O geordnet, kennt man im H_2O-freien Zustande (nur zum Theile mit Sicherheit): MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, Mn_5O_8, Mn_5O_9, Mn_6O_{11}, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7, MnO_4. Von diesen ist nur MnO, das Manganoxydul, ein ausgesprochenes Basenanhydrid. MnO_2 ist bereits ein säurebildendes Oxyd. Als $MnO_2 . H_2O$ oder $O = Mn(OH)_2$ bildet es die zweibasische, manganige Säure, die man metamanganige Säure nennen könnte. Von ihr ist eine Reihe von Salzen bekannt (siehe Manganite). Franke (J. pr. [2] 36. 166 und 451) nimmt auch eine vierbasische, manganige Säure H_4MnO_4 — man könnte sie orthomanganige Säure nennen — an. Die Untersuchungen von Franke, Gorgeu, Risler, Rousseau u. A. haben ergeben, dass viele Manganite auf polymanganige Säuren vom Typus $n(MnO_2) . H_2O$ oder $n(MnO_2) . 2\,H_2O$ zurückzuführen sind, in Strukturformeln:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!Mn\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Mn\!<\ldots\ldots>\!Mn\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Mn=O$$

oder

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!Mn\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Mn\!<\ldots\ldots>\!Mn\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Mn\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Schliesst man sich dieser Anschauung an, so erscheinen im Einklange mit ihrem sonstigen Verhalten jene Oxyde des Mn, die ihrem O-Gehalte nach zwischen MnO_2 und MnO stehen, als manganigsaures oder polymanganigsaures Mn. Mn_3O_4, gewöhnlich als Manganoxyduloxyd bezeichnet, ist dann Dimanganoorthomanganit $Mn\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Mn\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Mn$. In der That wird es von Säuren in MnO_2 und 2MnO zerlegt, welch letzteres sich unter den Reaktionsprodukten als Manganosalz vorfindet.

Mn_2O_3, Manganoxyd oder Mangansesquioxyd, wird von Franke als Mangano(meta)manganit $Mn<{O \atop O}>Mn=O$ aufgefasst. Durch die Wirkung verd. starker Säuren wird in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung Mn_2O_3 in 1 Mol. eines Manganosalzes und 1 Mol. MnO_2 umgewandelt (Christensen betrachtet hingegen Mn_3O_4 und Mn_2O_3 als den entsprechenden Eisenoxyden analog konstruirt). In ähnlicher Weise lässt sich Mn_5O_9 als Manganotetramanganit, Mn_5O_8 als Dimanganotrimanganit, Mn_6O_{11} als Manganopentamanganit betrachten. Unter denselben Gesichtspunkt können auch die zahlreichen hydratischen Oxyde der allgemeinen Zusammensetzung $xMnO.yMnO_2.zH_2O$ gebracht werden. Die Bildung des Manganisulfats $Mn_2(SO_4)_3$ durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Mn_2O_3 oder dessen Hydrat ist mit der oben dargelegten Auffassung der Konstitution des Mn_2O_3 vereinbar, wenn es, wie dies Franke thut, als $Mn<{SO_4 \atop SO_4}>Mn=SO_4$ angesehen wird. MnO_3, Mn_2O_7, MnO_4 sind flüchtig, die O-ärmeren Oxyde nicht. Dies legt den Gedanken nahe, dass die Molekularformeln der letzteren nicht durch die oben gegebenen einfachen Ausdrücke, sondern durch Vielfache davon richtig wiederzugeben seien, dass demnach obige Verbindungen zu den polymeren Oxyden (siehe I. 395) gehören. MnO_3 bildet mit H_2O die leicht zersetzliche, daher im freien Zustande kaum bekannte Mangansäure H_2MnO_4 und Mn_2O_7 die Uebermangansäure $HMnO_4$. Eine dem MnO_4 entsprechende Säure ist nicht bekannt. Ueber das Verhalten verschiedener Manganoxyde bei verschieden hohen T. für sich sowie gegen CO, H und C siehe Wright und Luff (B. **1878**. 2144), ferner Pickering (B. **14**. 1398); Veley (B. **14**. 2821) und Rammelsberg (B. **19**. c. 50).

Manganoxydul.

Manganmonoxyd.

MnO; enthält in 100 Thln. 22,56 O, 77,44 Mn.

Vorkommen. Als Manganosit (Blomstrand, B. 8. 130).

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Durch schwaches Glühen unter Luftabschluss von $Mn(OH)_2$ (H. Davy) und gewissen Manganosalzen, so $MnCO_3$ (Scheele, Opusc. **1**. 227; Arfvedson, P. A. **1**. 50) Manganooxalat (Bachmann, Zeitschr. Phys. Math. **4**. 312; **6**. 172; Lassaigne, A. ch. **40**. 329) aus letzteren unter Entwickelung gleicher Vol. CO_2 und CO (Liebig, A. **95**. 116) — oder durch Schmelzen von $MnCl_2$ mit gleichviel Na_2CO_3 und etwas NH_4Cl, in diesem Falle eigentlich gleichfalls aus intermediär entstandenem $MnCO_3$ (Wöhler, P. A. **21**. 584). — 2. Durch Reduktion O-reicherer Oxyde: a) des MnO_2 mittelst heftiger Glühhitze (bei Gegenwart von Fe, vielleicht auch reduzirender Gase (Geuther, Jen. Zeitschr. **2**. 127; Pickering, Ch. N. **1881**; Christensen, J. pr. [2] **28**. 30); b) des Mn_3O_4 in der Glühhitze mittelst H (Forchhammer, Ann. Phil. **16**. 130; **17**. 50; Turner, Phil. Mag. **4**. 22, 96; Kastn. Arch. **14**. 359. 424; P. A. **14**. 211;

Kessler, Fr. **11.** 270; Rawack, P. A. **107.** 605; Fuchs, Schw. **60.** 345) oder mittelst CO (Stammer, P. A. **82.** 135), des Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2 durch Glühen im Kohletiegel (Berthier, A. ch. **20.** 187), des Mn_2O_3 durch Erhitzen mit S (Knab, J. **1878.** 1125).

Eigenschaften. Nach widersprechenden Angaben der zitirten Autoren verschieden grün bis blassgrau, nach Forchhammer in der Hitze blassgelb. Nach obigen Methoden dargestellt, ist es amorph, verwandelt sich jedoch in schwach HCl-haltigem H auf Kirschrothglut erh., in diamantglänzende, smaragdgrüne Reguläroctaëder, ohne seine Zusammensetzung zu ändern (Deville, C. r. **53.** 199; J. **1861.** 8). Auch das von Ebelmen (J. **1851.** 15) durch Einwirkung von CaO auf schmelzendes Manganborat erhaltene MnO ist krystallinisch, sintert bei stärkerem Glühen, schmilzt im Eisenfeuer zu einer grünen Masse. SG. 5,091 (Rammelsberg, P. A. **124.** 513; J. **1865.** 878), 4,726 (Herapath). SW. 0,157 (Kopp nach Regnault, A. Suppl. **3.** 292; J. **1864**, 50).

Verändert sich auch beim stärksten Glühen für sich, in H oder CO oder mit Al (Tessier, C. r. **43.** 1887, J. **1856.** 343) nicht, wird durch C nur bei sehr hoher T. reduzirt (Guntz, C. r. **114.** 115; Moissan). Nimmt je nach seiner mehr oder minder dichten Beschaffenheit mehr oder weniger leicht O auf: das aus $MnCl_2$ und Na_2CO_3 dargestellte bräunt sich an der Luft, dieses wie das aus O-reicheren Oxyden gewonnene verglimmt, an der Luft erh. oder mit glühender Kohle berührt, zu Mn_3O_4 (Scheele, Liebig, Wright und Menke, Soc. **37.** 22). Das durch Reduktion von Mn_3O_4 durch H bei 260° gewonnene MnO verbrennt bei 140° unter Funkensprühen. Dichteres amorphes, sowie kryst. MnO gehen bei gelindem Glühen an der Luft glatt in Mn_3O_4 (Arfvedson, Deville) über, letzteres ohne Form und Glanz zu ändern. Reiner O führt es bei starkem Glühen in Mn_2O_3 über (Schneider, J. **1859.** 179).

MnO gibt je nach seiner Darstellung und je nach der Art des Erhitzens an der Luft Mn_3O_4, Mn_2O_3, $4MnO.MnO_2$ oder $MnO.3MnO_2$ und zwar Mn_2O_3 und $MnO.3MnO_2$ bei schwächerem Glühen (Gorgeu, C. r. **106.** 743; Bl. **49.** 664). H_2O gibt mit MnO erst in der Glühhitze Mn_3O_4 und H (Regnault, A. ch. **62.** 349). Es wird umgewandelt: von S beim Glühen in Manganoxysulfür (daneben SO_2) von H_2S beim Glühen glatt in MnS (daneben H_2O, Arfvedson) durch $(NH_4)_2S$ bei 100° in hydratisches MnS (Přiwoznik, A. **171.** 115), von Ueberjodsäure unter Reduktion dieser zu HJO_3 in Manganijodat (Langlois, J. **1852.** 345), von wässeriger HCl und NH_4Cl-Lsg. leicht im $MnCl_2$, von letzterer unter Bildung von NH_3, von ersterer, wenn kein Mn_2O_3 zugegen, ohne Entwickelung von Cl. Cl oxydirt es bei Gegenwart von Alkalilauge bei 0° zu Mn_2O_3, bei 50° zu $\overset{I}{M}MnO_4$ (Rivot, Beudant und Daguin, A. Min. [5] **4.** 221).

Manganhydroxydul.

Manganoxydulhydrat.

$Mn(OH)_2$; enthält in 100 Thln. 2,62 H, 35,97 O, 61,76 Mn.

Vorkommen: in Schweden als Pyrochroit, von Schulten (C. r. **105**. 1265) künstlich dargestellt.

Darstellung. Fällung von Manganosalzlsgn. mit Alkalilauge. Gegenwart von NH_4-Salzen verhindert die Fällung infolge Bildung von stabilen Doppelsalzen. Aus neutralen Manganosalzen fällt NH_3 nur die Hälfte des Mn als $Mn(OH)_2$, die andere Hälfte bleibt als Ammoniummangandoppelsalz in Lsg.: $2MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = MnCl_2 . 2NH_4Cl + Mn(OH)_2$. Ueber das Verhalten von Manganosalzen gegenüber Glycerin und KOH siehe Donath (D. **229**. 542), gegenüber NH_3 und Weinsäure siehe H. Rose. Um es trocken zu erhalten, muss das mit KOH gefällte $Mn(OH)_2$ bei Luftabschluss gewaschen, bei mässig hoher T. in H getrocknet und in H erkalten gelassen werden. Becquerel will in seinem Elektrokapillarapparate durch Wechselwirkung von $Mn(NO_3)_2$ und KOH in biegsamen Lamellen kryst. $Mn(OH)_2$ erhalten haben. De Schulten (C. r. **105**. 1265) erhielt $Mn(OH)_2$ in sehr flachen hexagonalen Prismen, identisch mit Pyrochroit, durch Mischen einer luftfreien Lsg. von 300 g KOH in 500 ccm H_2O mit einer luftfreien Lsg. von 15 bis 17 g kryst. $MnCl_2$ in 15 ccm H_2O bei Ausschluss von Luft, Erhitzen bis zur vollständigen Lsg. und Erkaltenlassen.

Eigenschaften. Weisse Flocken, unlösl. in H_2O, an der Luft unter Bräunung sich rasch oxydirend zu Manganhydroxyd (Weldon, Post B. **13**. 53; **14**. 2061), zu Manganhyperoxydhydrat (Philips). Liefert bei Gegenwart von CaO und MgO an der Luft, namentlich in höherer T. leicht $CaMnO_3$ und $MgMnO_3$ (siehe I. 467). Das in H getrocknete $Mn(OH)_2$ verglimmt, mit einer glimmenden Kohle berührt, mitunter auch spontan an der Luft zu Mn_3O_4. In Manganosalzlsgn. suspendirt, geht $Mn(OH)_2$ durch Luft odes reinen O schliesslich in hydratisches Mn_2O_3 oder $MnO . MnO_2$ über, nachdem sich intermediär hydratisches Mn_3O_4 oder $2MnO . MnO_2$ gebildet (Gorgeu, C. r. **84**. 177). $Mn(OH)_2$ wird durch J (in KJ gel.) kaum verändert, Cl liefert bei Gegenwart von H_2O nach mehrwöchentlicher Einwirkung schliesslich (hydratisches) MnO_2 (Gorgeu). Löst sich leicht unter Bildung von NH_3 in NH_4-Salzlsgn., auch in $MnCl_2$-Lsg., diesem alkalische Reaktion ertheilend (Post), ebenso in $CaCl_2$. Differirendes Verhalten des $Mn(OH)_2$ gegen Na_2S und $(NH_4)_2S$ siehe Muck (Fr. **1870**. 6). Bildungswärme $(Mn, O, H_2O) = 94770$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters., Leipzig **1883**. III. 270). Die Neutralisationswärme gegen H_2SO_4, HNO_3, HCl, $H_2S_2O_6$ in wässeriger Lsg. betragen nach Thomsen (l. c.) in derselben Reihenfolge 26 480, 22 950, 22 950, 22 780 cal.

$Mn(OH)_2$ ist eine relativ starke zweisäurige Base. Es bildet mit Säuren leicht die Mangano- oder Manganoxydulsalze.

Die Mangano- (Manganoxydul-)Salze enthalten wie MnO das Mn als scheinbar zweiwerthiges Element. Die lösl. werden dargestellt durch Lösen von $MnCO_3$ in der entsprechenden Säure und Kryst. oder durch Einwirkung der Säure, die in diesem Falle nur schwer flüchtig sein darf, auf ein H_2O-reicheres Oxyd des Mn in der Hitze unter Entwickelung von O, oder durch Einwirkung der Säure auf ein O-reicheres Oxyd des Mn bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, auch durch Einwirkung der Säure auf MnS. Unlösl. oder wlösl. Manganosalze werden aus der Lsg. eines lösl. Manganosalzes durch ein entsprechendes Alkalisalz gefällt. Die meisten Manganosalze sind in H_2O lösl. Als unlösl. sind hervorzuheben das neutrale Phosphat, Arseniat, Karbonat und Oxalat.

Die Manganosalze sind blassroth oder (fast) farblos. Zahlreiche Beobachtungen über diesen Farbenunterschied, den oft ganz gleich zusammengesetzte, sogar aus derselben Lsg. sich ausscheidende Krystalle zeigen, finden sich in Gmelin-Kraut **1881**. II. 2. 435 zusammengestellt. Man hat den Grund dieser Erscheinung theils in einem geringen Gehalte der Manganoverbindungen an Manganisalzen gesucht, deren Gegenwart die Verbindungen röthet, theils in einer Verunreinigung mit Ni, die sie infolge der komplementären Farbe der Ni-Salze entfärbt, endlich hat man sie mit dem Krystallwassergehalte und mit dem kryst. Zustande an sich in Verbindung gebracht. So weist Gorgeu (J. **1853**. 358) darauf hin, dass alle amorphen Manganosalze farblos, die kryst. schwach rosenroth seien, während Burin du Buisson (J. **1855**. 380), bevor er sich zur Meinung von Gorgeu bekehrte (J. **1860**. 166), die krystallwasserfreien Manganosalze für farblos, die krystallwasserhaltigen für gefärbt ansah.

Die Manganosalze sind in neutralem oder saurem Zustande der Lsg. sowie in fester Form ziemlich beständig, sofern nicht die an Mn gebundene Säure eine besondere Veränderlichkeit bedingt. Sie werden durch HNO_3 nicht oxydirt. Viele halten ohne wesentliche Veränderung bei Luftabschluss Glühhitze aus. Nach Gorgeu (C. r. **84**. 177; **108**. 948) scheiden mässig konz. Lsgn. von Manganonitrat, -sulfat, -acetat, -chlorid, -bromid, -jodid unter der Einwirkung von Luft im Dunkeln langsam, rascher im Sonnenlichte geringe Mengen eines Niederschlages aus, der beim Nitrate $2MnO.3MnO_2 + xH_2O$, bei den übrigen Salzen Mn_2O_3 oder $MnO.MnO_2$ in hydratischer Form ist. Konz. Lsgn. trüben sich viel langsamer und liefern 3 bis 5 mal weniger Niederschlag. Während die übrigen Salze ohne Veränderung eingedampft werden können, scheidet das Acetat hierbei $2MnO.MnO_2 + aq$ aus. Eine grosse Reihe von Substanzen wirkt energisch oxydirend auf Manganosalze ein: O_3, Cl, Br, Hypochlorite, Hypobromite u. a., die aus neutralen und alkalischen Lsgn. oder auf den festen Salzen MnO_2 niederschlagen, PbO_2, Wismuthsäure, die bei Gegenwart von Säuren Manganoverbindungen bis zur $HMnO_4$ oxydiren u. s. w.

Starke Basen fällen Mn als weisses, an der Luft sich rasch bräunendes $Mn(OH)_2$, NH_3 fällt nur die Hälfte in dieser Form, während die andere Hälfte, bei Gegenwart von genügend viel NH_4-Salzen, alles Mn in Form von Ammoniummanganodoppelsalzen in Lsg. bleibt. Solche ammoniakalische Lsgn. scheiden an der Luft Manganhydroxyduloxyd aus. Kohlensaure Alkalien, auch $(NH_4)_2CO_3$ fällen aus Manganosalz-

lsgn. $MnCO_3$, $NaHPO_4$, in nicht zu starker Verdünnung weisses amorphes Manganophosphat, aus ammoniakalischer, ammoniumsalzhaltiger Lsg. Ammoniummagnesiumphosphat. Entsprechend der Löslichkeit des MnS in Mineralsäuren werden saure oder neutrale Lsgn. von Manganosalzen nicht durch H_2S gefällt, während sich aus Manganoacetatlsg. nur eine kleine Menge von (nicht normal aussehendem) MnS ausscheidet. $(NH_4)_2S$ fällt fleischrothes (unter Umständen grünes) MnS aus neutraler oder ammoniakalischer Manganosalzlsg.

In Bezug auf die Krystallform, den Krystallwassergehalt und die Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze bieten die Manganosalze vielfache Analogien mit entsprechenden Verbindungen der Metalle der Mg-Gruppe.

Manganoxyduloxyd.

Dimanganoorthomanganit.

Mn_3O_4, $2MnO . MnO_2$ oder $M{<}^{O}_{O}{>}Mn{<}^{O}_{O}{>}Mn$ oder auch $MnO . Mn_2O_3$;
100 Thle. enthalten 27,97 O, 72,03 Mn.

Vorkommen: Als Hausmannit.

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Man glüht anhaltend bei Luftzutritt: MnO, $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, MnC_2O_4 (Wright und Luff, B. **11**. 2145, Lassaigne, A. ch. **40**. 329; Schw. **56**. 160) oder erh. $MnCl_2$ mit HgO bei Luftzutritt (Volhard, A. **198**. 330). — 2. Man glüht $MnCl_2 . 2NH_4Cl$ oder Mn_2O_3 und NH_4Cl an der Luft (v. Hauer, A. W. **13**. 453) oder, jedoch stärker, $MnSO_4$ und K_2SO_4 (Debray, C. r. **52**. 985; J. **1861**. 8). — 3. Man glüht $MnCl_2$ in H_2O-Dampf (Debray, A. Min. [5] **1**. 125). — 4. Man bringt Mn_2O_3 oder MnO_2 zur stärksten Weissglut (Sidot, C. r. **69**. 201) oder — 5. erh. MnO_2 in H auf 202° (Müller, P. A. **136**. 51 oder allmählich etwas höher als 230° (Moissan, A. ch. [5] **21**. 241). Mn geht durch freiwillige Oxydation bei gewöhnlicher T. langsam, rascher beim Glühen an der Luft und unter Feuererscheinung beim Erhitzen in O in Mn_3O_4 über. Nach Ditmar (W. J. **1864**. 449) ist die Bildung von Mn_3O_4 aus MnO_2 ausser von der T. auch vom Drucke des O abhängig.

Eigenschaften. Das nach 1. dargestellte Mn_3O_4 ist amorph, pulverig, roth- bis zimmtbraun, in der Hitze vorübergehend schwarz. SG. 4,325 bei 3,9° (Playfair und Joule), 4,718 (Rammelsberg), des Hausmannits 4,856. Die nach 2. bis 4. erhaltene Verbindung ist kryst., 2. und 3. liefern es in der tetragonalen Kryst. des Hausmannits, 4. in der tesseralen Form des Magnetits. Amorphes Mn_3O_4 wird kryst. durch Glühen mit Borax (Nordenskjöld, P. A. **114**. 612; J. **1861**. 260), sowie durch Zusammenschmelzen mit Glas, welches einen Theil des im Schmelzflusse Aufgenommenen beim Erkalten in Kryst. ausscheidet (Ebell, D. **220**. 64, 155). Auch Glühen mit $CaCl_2$ dürfte dieselbe Umwandlung hervorrufen. Denn MnO mit $CaCl_2$ geröstet erzeugt kryst. Mn_3O_4 (Kuhlmann, C. r. **52**. 1283; J. **1861**. 9).

Mn_3O_4 wird in starker Glühhitze nur von Kohle zu Mn (Berthier), von H oder CO zu MnO reduzirt (Wright und Luff, B. **11.** 2143; Müller, P. A. **136.** 160; Bell, J. **1871.** 265), von O in der Glühhitze in Mn_2O_3 (Schneider, P. A. **107.** 605), von H_2S in hoher T. in MnS umgewandelt (H. Rose, Handb. d. anal. Chem., Leipzig 1867. I). NH_4Cl gibt, mit Mn_3O_4 bei Luftabschluss geglüht, $MnCl_2$ (H. Rose).

Mn_3O_4 liefert mit Säuren nicht seiner Oxydationsstufe entsprechende Salze, sondern zerfällt entweder in ungelöst bleibendes MnO_2 und sich als Manganosalz lösendes MnO ($2MnO:MnO_2$) — so verhält es sich gegen konz. und verd. HNO_3 und gegen verd. H_2SO_4 in der Kochhitze — oder es verhält sich, was vielleicht auf dasselbe herauskommt, wie ein sein O theilweise leicht abspaltendes Oxyd, so entwickelt es mit HCl Cl, mit konz. H_2SO_4 in der Hitze O, beide Male unter Bildung des entsprechenden Manganosalzes (Berthier, Turner, Otto, A. **93.** 373; Forchhammer). Nur das Verhalten gegen syrupförmige H_3PO_4 ist ein anderes, indem es damit eine in H_2O mit rother Farbe lösl. Masse liefert, deren Lsg. sich von der einer mit Manganosalz versetzten Manganisalzlsg. spectroskopisch verschieden verhält (H. Rose), Nach Moissan dargestelltes Mn_3O_4 (oder die nach Otto erhaltene hydratische Verbindung) liefert mit Essigsäure bei 100° ein Gemenge von Mangano- und Manganiacetat, während ein nach anderen Methoden bei höherer T. dargestelltes Mn_3O_4 von Essigsäure um so weniger angegriffen wird, je konz. sie ist (Christensen, J. pr. [2] **28.** 9). Gegen NH_4Cl-Lsg. verhält sich Mn_3O_4 nach H. Rose wie ein Gemenge von MnO und Mn_2O_3. Rammelsberg (A. B. **1885.** 97) und Franke (l. c.) betrachten Mn_3O_4 als $2MnO.MnO_2$, während Christensen es vielmehr als $MnO.Mn_2O_3$ ansieht (vergl. auch G. Rose, P. A. **121.** 318 und Hermann, J. pr. **43.** 50).

Manganhydroxyduloxyd.

Hydratisches Manganoxyduloxyd, Manganoxyduloxydhydrat.

$Mn_3O_4.xH_2O$.

Darstellung und Eigenschaften. 1. Durch Fällung einer Lsg. äquimolekularer Mengen eines Mangano- und eines Manganisalzes mit KOH (Gorgeu, C. r. **84.** 177; J. **1887.** 255) als gelbbrauner, durch NH_4Cl in der Hitze nicht veränderlicher Niederschlag. — 2. Durch freiwillige Oxydation einer ammoniakalischen Lsg. von Ammoniummanganchlorür an der Luft bei gewöhnlicher T. (Gorgeu, Otto, A. **93.** 372), mit einem höher oxydirtem Hydroxyd und $MnCO_3$ verunreinigt, chokoladebraun, anscheinend kryst., in Wirklichkeit amorph. — 3. Durch Einwirkung von hydratischem MnO_2 auf eine heisse ammoniakalische Lsg. von Ammoniummanganchlorür, letztere im Ueberschusse, oder durch Wechselwirkung von Manganhyperoxydhydrat auf ammoniakalische Lsg. von $(NH_4)_2S$ (Otto). Lebhaft gelbbraun, ins Braunrothe spielend, dicht, fast körnig, gegen NH_4Cl unveränderlich, durch Säuren in MnO, das sich löst, und hydratisches MnO_2 zerfallend. — 4. Durch Einwirkung des O der Luft auf mit Alkalilauge versetzte Lsg. von Manganosalzen (Gorgeu, C. r. **84.** 177, vergl. Gorgeu, C. r. **106.** 743 und Rammels-

berg, A. B. **1885**. 97). — 5. Durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf MnO (Gorgeu, Bl. **51**. 1). Diese Präparate enthalten je nach der Darstellungsart verschiedene Mengen gebundenen H_2O und, wie es scheint, abgesehen vom H_2O, wechselnde Mengen von O. (Vergl. Schaffner, A. **51**. 168; Hermann, P. A. **74**. 303; Post, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. in Preussen, 58. 468.) Manganhydroxyduloxyd wird durch starke Säuren entweder in obenerwähnter Weise in MnO und MnO_2 oder in ein Gemenge eines Mangano- und Manganisalzes zerlegt.

Manganoxyd.

Mangansesquioxyd, schwarzes Manganoxyd.

$$Mn_2O_3;\ Mn.MnO_3 \text{ oder } Mn{<}{}^{O}_{O}{>}Mn{=}O; \text{ oder auch } \begin{matrix} Mn{=}O \\ | \quad {>}O; \\ Mn{=}O \end{matrix}$$

MG. 156,04; 100 Thle. enthalten 30,40 O, 69,59 Mn.

Vorkommen. Als Braunit, mit $MnSiO_3$ als Marcelin. Manche Varietäten enthalten auch Ba.

Darstellung. 1. Durch schwaches Glühen von künstlichem oder natürlichem Manganhydroxyd (Rammelsberg, P. A. **124**. 513). — 2. Durch Glühen von MnO_2 oder $Mn(NO_3)_2$ an der Luft (Berzelius, Schw. **7**. 76; A. ch. **5**. 149; Hermann, P. A. **74**. 303) oder der anderen Manganoxyde, auch des $MnCO_3$ oder MnC_2O_4 in O, bei Anwendung von künstlichem MnO_2 schon bei 230° (Moissan, A. ch. [5] **21**. 232; Schneider, P. A. **107**. 605; Christensen, J. pr. [2] **28**. 1). — 3. Durch Erhitzen von $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnJ_2 in O (Berthelot, A. ch. [5] **15**. 185; Knab, Engl. Pat., Chem. Ind. **1878**. 221; J. **1878**. 1125). — 4. Durch Glühen von mit den Karbonaten des Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Bi, Pb, Cu zusammengefälltem $MnCO_3$ an der Luft (Bunsen und Krieger, A. **87**. 257; vergl. Classen, Fr. **16**. 315, 471; **18**. 175).

Eigenschaften. Künstliches Mn_2O_3 ist je nach seiner mehr oder weniger feinen Vertheilung ein braunes bis schwarzes Pulver vom SG. 4,325 (Rammelsberg), als Braunit tetragonal kryst. vom SG. 4,75 bis 4,82, schwach metallglänzend, dunkelbraun. Gibt bei starkem Glühen O und Mn_3O_4 (Forchhammer, Hermann). Die Dissociation ist vom Drucke des O abhängig (Dittmar l. c.). Geht durch H in MnO über (Müller, P. A. **136**. 51). Hinterlässt, mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 gekocht, MnO_2 unter Bildung von Manganosalz (Forchhammer, De mangano, Hafnia 1820; Turner, Schw. **56**. 166; Berthier, A. ch. **20**. 187; Christensen l. c.) gibt mit konz. H_2SO_4 entweder $Mn_2(SO_4)_3$ oder in grösserer Hitze O und $MnSO_4$, mit HCl in der Wärme Cl und $MnCl_2$, in der Kälte möglicherweise nicht beständiges Mn_2Cl_6. Hingegen wirkt selbst 65%ige Essigsäure in der Kochhitze auf (geglühtes) Mn_2O_3 fast gar nicht ein (Christensen l. c.). Während die

Formel $Mn<{}^{O}_{O}>Mn = O$ namentlich den Zerfall in MnO_2 und Manganosalze erklärt, muss nach Christensen (J. pr. [2] 28. 1) das Mn_2O_3 zufolge seiner Fähigkeit, Salze vom Typus Mn_2X_6 zu bilden, als dem Fe_2O_3 analog, d. i. nach $\begin{matrix} Mn{=}O \\ | \\ Mn{=}O \end{matrix} > O$ konstituirt angesehen werden.

Manganhydroxyd.

Hydratisches Manganoxyd, Manganoxydhydrat.

$Mn_2O_2(OH)_2$ oder $Mn<{}^{O}_{O}>Mn<{}^{OH}_{OH}$ oder auch $\begin{matrix} Mn{=}O \\ | \\ Mn{=}O \end{matrix} > O.H_2O$;

MG. 175,44; 100 Thle. enthalten 1,14 H, 36,39 O, 62,47 Mn.

Vorkommen. Als Manganit, rhombisch, SG. 4,2 bis 4,4.

Darstellung. Grünes Manganisulfat, erhalten durch Erhitzen von sehr fein vertheiltem hydratischem MnO_2 mit konz. H_2SO_4 auf 138°, wird mit viel H_2O versetzt und das ausgeschiedene $Mn_2O_2(OH)_2$ gut gewaschen (Carius, A. 98. 53; Franke, J. pr. [2] 36. 451). Nach Gorgeu (Bl. 51. 1) entsteht hydratisches Mn_2O_3 durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf überschüssiges $MnCO_3$ und (C. r. 106. 948) durch Einwirkung von Chlorwasser auf $MnCO_3$ (s. bei $MnCO_3$).

Eigenschaften. Rothbraunes Pulver, nach Franke Krystallpulver, in dichten Massen braun, in einzelnen Kryställchen metallglänzend stahlgrau, bei 100° noch beständig, gibt bei anhaltendem Glühen Mn_3O_4, wird von verd. H_2SO_4 nur bei Gegenwart von MnO in der Kälte zu einer rothen Flüss. gelöst, bei Abwesenheit von MnO weder bei gewöhnlicher T. noch in der Wärme angegriffen. Mit konz. H_2SO_4 liefert es bei 100° ohne Entwickelung von O grünes Manganisulfat (Carius). Weinsäure soll nach Hermann (P. A. 74. 303) die Verbindung zu einer rothbraunen Flüss. lösen, die nach 24 Stunden sich entfärbt, indem H_2CO_2, CO_2 und Manganosalz entstehen. $MnO_2(OH)_2$ reagirt lufttrocken auf H_2S unter freiwilliger Erwärmung. Das entstehende Produkt enthält, einige Zeit der Luft ausgesetzt, Mn_2O_3, MnS und $MnSO_4$ (Wagner, D. 195. 532); Reichardt (Henneberg, Journ. f. Landwirthsch. 26. 167) will beim Schütteln von feuchtem $MnO_2(OH)_2$ mit MgO, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 bei Gegenwart von viel Luft die Bildung von Nitrat beobachtet haben (?). Durch Wechselwirkung von $Mn_2O_2(OH)_2$ mit den Sulfiten des Zn oder des Cr entsteht $MnSO_4$ neben $Zn(OH)_2$ bezw. $Cr_2(OH)_6$ (Scurati-Manzoni, G. 14. 359). Spring und de Boeck (B. 1887. 677; vergl. Spring, B. 1883. 1142) haben Manganoxyd in kolloidalem Zustande erhalten. Die Lsg. hinterlässt jedoch einen nach $Mn_7O_{12}.4H_2O$ zusammengesetzten Rückstand.

Nach Franke (J. pr. [2] 36. 451) ist $Mn_2O_2(OH)_2$ nach $Mn<{}^{O}_{O}>Mn<{}^{OH}_{OH}$ konstituirt zu denken d. h. es ist als ein saures Mangano-

salz der hypothetischen orthomanganigen Säure $Mn(OH)_4$ anzusehen, die selbst wieder ein Hydrat des MnO_2 ist. Damit erklärt Franke den Zerfall des Mn_2O_3 nach ihm $Mn<^{O}_{O}>Mn=O$ und seines Hydrats zu Manganosalz und MnO_2 unter dem Einfluss starker Säuren. Vergl. dagegen Christensen (J. pr. [2] 28. 1).

Die dem Manganoxyde entsprechenden Salze, die Manganisalze, von denen nur wenige bekannt sind, sind im Allgemeinen leicht zersetzlich. Ihre roth oder braun gefärbten Lsgn. scheiden rasch $Mn_2O_2(OH)_2$ ab. Eine Ausnahme macht das Phosphat, das bei Gegenwart von viel freier H_3PO_4 recht haltbare Lsgn. gibt. Sie werden durch oxydable Körper wie H_2S, SO_2, $C_2H_2O_4$ u. s. w. in Manganoverbindungen umgewandelt. Sie bieten einige Analogien mit den Ferri- und Chromiverbindungen dar.

Mangelhaft charakterisirt sind die nachfolgenden von ihren Entdeckern als dem Manganoxyd zugehörig betrachteten gemischten Oxyde:

Zwischen Mn_2O_3 und MnO_2 liegende Manganoxyde.

Manganomanganite.

Mn_5O_8 (= 2MnO.3MnO$_2$), nach Franke Dimanganotrimanganit oder Manganosalz der trimanganigen Säure $(OH)_2Mn<^{O}_{O}>Mn<^{O}_{O}>Mn(OH)_2$, demnach $Mn<^{O}_{O}>Mn<^{O}_{O}>Mn<^{O}_{O}>Mn<^{O}_{O}>Mn$, entsteht beim Eintragen von $2Mn_5(SO_4)_8.5K_2SO_4$ in viel H_2O, Umrühren, raschen Abgiessen der Flüss. und Waschen des Niederschlages mit H_2O, Alk. und Ae., Trocknen bei 100°. Kleine gelblich metallisch glänzende Krystallblättchen, in dichten Massen braunschwarz. Liefert beim Glühen orangegelbes Mn_3O_4 (Franke, J. pr. 36. 166).

Manganodimanganit $MnO.2MnO_2$ ist nach Reissig (A. **103**. 27) der Rückstand, den möglichst lockeres $MnCO_3$ beim Erhitzen unter Luftzutritt auf 300° hinterlässt.

Manganotetramanganit $MnO.4MnO_2$ entsteht in hydratischer Form aus $KMnO_4$ und einem Manganosalze bei Gegenwart starker Säuren neben $MnO.5MnO_2$ (Gorgeu, Bl. **51**. 1), ferner bei Einwirkung von Chlorwasser auf $MnCO_3$ (Gorgeu, C. r. **106**. 948, s. auch aus $MnCO_3$).

Manganopentamanganit $MnO.5MnO_2$ entsteht in hydratischer Form aus $KMnO_4$ und einem Manganosalze bei Gegenwart von starken Säuren neben hydratischem $MnO.4MnO_2$ (Gorgeu, Bl. **51**. 1), ferner neben derselben Verbindung durch Einwirkung von Chlorwasser auf $MnCO_3$ (Gorgeu, C. r. **106**. 948; s. auch bei $MnCO_3$), bis der Niederschlag mit Säuren nicht mehr aufbraust.

$3(MnO.5MnO_2) + 10H_2O$ entsteht bei Einwirkung von Cl auf alkalifreies gelöstes Manganacetat bei 52°, Entfernung der Cl-haltigen Lauge durch Waschen und Trocknen bei 30 bis 40°; wird, bei 60 bis 100° getrocknet, zu $MnO.5MnO_2 + 2H_2O$, bei 120° getrocknet, zu $2(MnO.5MnO_2) + 3H_2O$. Bei 140° fängt die Substanz an, aus der Luft O aufzunehmen, und verwandelt sich in $MnO.11MnO_2 + H_2O$.

Beim Erhitzen geht die Verbindung von 100° ab in $MnO.23MnO_2.2H_2O$ (Veley, Soc. **37**. 581).

Manganomanganite im H_2O-haltigen Zustande mit 16 bis 36 MnO_2 auf 5 MnO entstehen nach Pickering (Soc. **1879**. 654) beim Verdünnen der Auflösungen von $Mn_2O_2(OH)_2$ in HCl mit H_2O als braune Niederschläge.

Manganomanganite entstehen nach Gorgeu (A. ch. [3] **66**. 161) durch Umsetzung von Alkali und Erdalkalimanganiten mit Manganosalzen. Die braunvioletten Fällungen, die durch Wechselwirkung von Manganosalzen mit $KMnO_4$ entstehen, enthalten bei $KMnO_4$: Manganosalz = 1:5 1:4, 1:3 MnO und MnO_2 in den Verhältnissen 2:1, 3:2, 1:1, sind aber immer K-haltig, so dass aller Wahrscheinlichkeit hier komplizirte H_2O-haltige Kaliummanganomanganite vorliegen (Guyard, Bl. **6**. 81; J. **1863**. 679). Vergl. bei den Manganiten.

Mangandioxyd.

Mangansuperoxyd, Braunstein.

MnO_2; MG. 86,72; 100 Thle. enthalten 36,81 O, 63,19 Mn.

Vorkommen als Pyrolusit, in rhombischen Prismen oder strahlig krystallinisch vom SG. 4,82, Härte 2 bis 2,5, graphitfarbig, in Ilmenau und Elgersburg in Thüringen, Giessen in Hessen, Ihlefeld im Harz, im Nassauischen und Siegenschen Gebiete, bei La Romanèche (Saône et Loire), Huelva, Aleria, Cavadonga in Spanien, in Neuseeland, Cuba, Nordamerika, neuerdings in Westphalen und den norditalischen Alpenthälern (vergl. Lunge, Sodaindustrie 1879, Band 2) gefunden, ferner als Polianit, gleichfalls rhombisch.

Darstellung und Eigenschaften. 1. 1 Thl. $MnCO_3$ wird mit 2 Thln. $KClO_3$ auf 300° erh., die Schmelze mit H_2O ausgewaschen (Göbel, Schw. **67**. 77; Moissan). — 2. $Mn(NO_3)_2$ wird erh. nach Schlösing (C. r. **55**. 284; J. **1862**. 659) auf 150 bis 195°, nach Kuhlmann auf 200° und das Produkt mit HNO_3 und H_2O gewaschen, um etwa beigemengte fremde Salze zu entfernen (Gorgeu, C r. **88**. 796; J. **1879**. 264) und eventuell zur Beseitigung von feinpulverigem Fe_2O_3 aus vorhanden gewesenem Eisennitrat gesiebt. Bei langsamem und langem Erhitzen auf nicht höher als 162° ist das Produkt kryst., vom SG. 4,84 bis 4,88, von der Härte 5 bis 5,5 und dem Aussehen und der Krystallform des Polianits (Gorgeu). Es verliert bis 210° erh. kein O, wird weder von konz. H_2SO_4 noch von Alkalilauge in der Kälte verändert. Vergl. auch Berthier und Christensen. — 3. $Mn(NO_3)_2$, in konz. HNO_3 gel. und unter Zusatz von $KClO_3$ erh., scheidet MnO_2 als schwarzes Krystallpulver ab, daneben bei Gegenwart von Fe eine Verbindung von der konstanten Zusammensetzung $Fe_2(MnO_4)_3.MnO_2.6H_2O$ (Hannay, Soc. **1878**. 269; Beilstein und Jawein, B. **12**. 1530). So dargestellt mikroskopische stahlgraue, wenn dünn purpurroth durchscheinende Tafeln. — 4. Pyrolusit entsteht unter Beibehaltung von Krystallform und Glanz durch allmähliches Erhitzen von Manganit, $Mn_2O_2(OH)_2$

auf 270 bis 310° mit nahe derselben Härte und demselben SG. (5,05) wie der natürliche (Gorgeu, C. r. 106. 1101). MnO_2 besitzt als Pyrolusit die spez. Wärme 0,159 (Kopp l. c.).

Pyrolusit geht bei mässiger Hitze an der Luft in Mn_2O_3, bei stärkerem Glühen in Mn_3O_4, in O je nach T. und Druck in Mn_2O_3 oder in Mn_3O_4 über (Berthier, Schneider, P. A. 107. 605; Dittmar, Christensen). Beginn der Zersetzung des Pyrolusits 390° (Wright und Luff, B. 11. 2144), Umwandlung in MnO durch H und CO, in Alkalimanganat durch Alkalilauge, in Manganiphosphat beim Erhitzen mit H_3PO_4 oder NaH_2PO_4, Verhalten gegen $KClO_3$, H_2O_2, HCl siehe in derselben Ordnung bei: MnO, O oder den Manganaten, Manganiphosphat, O, H_2O_2, Cl. $NaNO_3$ wird beim Glühen mit MnO_2 — ohne Bildung von Na_2MnO_4 — zersetzt (Wöhler, A. 119. 375; J. 1861. 261; Kuhlmann, J. 1862. 660), nur bei Luftzutritt entsteht Na_2MnO_4 (Gentele, J. pr. 82. 59; J. 1861. 261). Zersetzt bei 165 bis 200° NH_4NO_3 nach: $4NH_4NO_3 + MnO_2 = Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 6N$ (Gatehouse, Ch. N. 35. 118). Trockener H_2S wird von MnO_2 zum Theil mechanisch festgehalten, zum Theil in irgend einer Form gebunden (Wagner, J. 1870. 332; D. 195. 532). Gibt mit gelbem $(NH_4)_2S$ bei 100° grünes MnS (Přiwoznik, A. 171. 115). Entwickelt mit H_2SO_4 in der Hitze O, nach Carius (siehe bei $Mn_2O_2(OH)_2$) in zwei Phasen: 1. bei 110°: $2MnO_2 + 3H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O + O$, 2. bei Kochhitze der H_2SO_4: $Mn_2(SO_4)_3 = 2MnSO_4 + SO_3 + O$. Wird in HCl-Gas weiss und bleibt so in trockenem verflüssigtem HCl, ohne sich dabei zu lösen und ohne Gasentwickelung. Setzt sich in der Glühhitze mit $MgCl_2$ um: $MnO_2 + 2MgCl_2 = MnCl_2 + 2MgO + Cl_2$ (Binks und Macqueene, J. 1862. 659; Townsend, B. 9. 648; siehe I. 469). Löst sich rasch in mit H_2SO_4 angesäuerter KJ-Lsg. unter Ausscheidung von J (Hempel, A. 107. 100); SO_2-Lsg. bildet mit MnO_2, $MnSO_4$ und MnS_2O_6 (siehe dieses und bei $H_2S_2O_6$), NO bei Gegenwart von H_2O, bildet je nach der Menge des MnO_2 entweder $Mn(NO_2)_2$ oder $Mn(NO_3)_2$ (Karsten, Kast. Arch. 26. 165; Schönbein, J. pr. 41. 225), NO_2 in wässeriger Lsg. gibt $Mn(NO_3)_2$. MnO_2 wirkt bei Gegenwart von verd. Säuren z. B. H_2SO_4, HNO_3, die es für sich allein nicht lösen, auf viele org. Substanzen in der Hitze oxydirend, indem es als Manganosalz in Lsg. geht (vergl. Berthier, A. ch. 51. 79; Jones, Soc. 1878. 100; Bolton, Ann. New-York Akad. Sc. 1. 158).

Konstitution. MnO_2 ist nach Laspeyres (J. pr. [2] 13. 176) Manganomanganat $MnMnO_4$, nach Guyard (Bl. 6. 89) (basisches) Manganopermanganat $Mn(MnO_4)_2.2MnO$, nach Elliot und Storer (Proceed. Amer. Acad.) (basisches) Manganimanganat $Mn_2O_2.MnO_4$. Vergl. auch Spring und Lucion (Bl. [3] 3. 4).

Anwendung. Als Mittel zur Darstellung von O, als Oxydationsmittel, als Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Manganpräparate; als depolarisirendes Mittel in galvanischen Elementen, in der Glasfabrikation zur Entfärbung Fe-haltiger Glassätze, zum Violettfärben von Glas, Töpferglasuren, Porzellan, zur Darstellung von J, Br, Cl. Namentlich seine Verwendung zur Entwickelung von Cl ist technisch sehr wichtig und in weiterer Folge nicht minder die Bil-

dung von wieder Cl entwickelnden Manganoxyden aus der $MnCl_2$-Lauge, welche aus der Einwirkung von HCl auf MnO_2 resultirt — die sogen. Regenerirung des Braunsteins. Siehe diesbezüglich Bd. I. bei Cl und Näheres in Lunge, Sodaindustrie (Braunschweig 1879, Bd. 2. 796). Künstlicher Braunstein dient als schwarze, geglüht als braune Anstrichfarbe (Rowan, B. **1871**. 856).

Hydratisches Mangandioxyd.

MnO_2 mit $2H_2O$ bis $^1/_4 H_2O$ je nach der Darstellungsweise und Art des Trocknens.

Darstellung und Eigenschaften. Bleibt als unlösl., bei anhaltendem Waschen in kolloidale Lsg. (?) übergehender Rückstand, wenn man eines der vorhergehenden Manganoxyde ausser MnO in H_2O-freiem oder hydratischem Zustande mit konz. oder mässig verd. HNO_3 kocht (Berthier, A. ch. **20**. 187; Gmelin, 5. Aufl. II. 625; Gorgeu, A. ch. [3] **66**. 154; J. **1862**. 155; Volhard, A. **198**. 318; Forchhammer). — Aus dem Doppelsalze $2Mn_5(SO_4)_8.5K_2SO_4$ oder aus Franke's Manganalaunsäure $Mn_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ oder aus Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ (siehe alle diese Verbindungen und Frémy, C. r. **82**. 1231) wird durch verd. H_2SO_4 eine anfangs klare braune Lsg. erhalten, welche bald zimmtbraunes $MnO_2.H_2O$ oder $O=Mn<^{OH}_{OH}$ ausscheidet (Franke, J. pr. [2] **36**. 451). — Bei der Elektrolyse verd. Lsgn. von Manganacetat oder $Mn(NO_3)_2$ mittelst schwacher Ströme scheiden sich am + Pole dünne irisirende Lamellen ab, über H_2SO_4 bei gewöhnlicher T. getrocknet, nach $MnO_2.H_2O$ zusammengesetzt (Suckow, D. **177**. 231; vergl. Fischer, Kastn. Arch. **16**. 129).

Die nach folgenden Methoden dargestellten Präparate wurden zwar oft als hydratisches MnO_2 angesprochen, enthalten jedoch durchwegs neben Mn in der Hyperoxydform auch solches in der Oxydulform und viele auch Alkali; sie sind als hydratische Alkalimanganomanganite oder Manganomanganite oder als Gemenge solcher Verbindungen von mitunter sehr komplexer Zusammensetzung zu betrachten.

Man suspendirt $MnCO_3$ in H_2O, leitet Cl im Ueberschusse ein, filtr., wäscht den Rückstand mit H_2O und kocht ihn mit 10%iger HNO_3 aus (Berthier, Gorgeu); enthält nicht den vollen Gehalt an O (Otto, A. **93**. 377, Gorgeu) und entfärbt $KMnO_4$, enthält demnach wohl MnO; ist, bei 100° getrocknet, nach Berthier $3MnO_2.2H_2O$ (?), verwandelt sich jedoch beim Kochen mit mässig konz. HNO_3 in ein anderes Hydrat, das, bei 100° getrocknet, nach $4MnO_2.H_2O$ (?) zusammengesetzt, in braunschwarzen, zähen, dichten Klumpen von erdigem Bruche erhalten wird. Durch Oxydation von $MnCl_2$ mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk (Phillips, Phil. Mag. Ann. **5**. 216; Dingler, Kast. Arch. **18**. 252; Winkelblech, A. **13**. 262; Böttger, J. **1859**. 202) oder mit Cl und Kaliumacetat (Wright und Menke, Soc. **37**. 41.) wird ein stark alkali- bezw. kalkhaltiges Hydrat erhalten (vergl. Post, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. **60**. 297). — Aus $KMnO_4$; a) Mitscherlich kocht $KMnO_4$ mit H_2SO_4 oder HNO_3 im Ueberschusse; Rammelsberg (B. **8**. 233) zersetzt eine Mischung von $KMnO_4$ und H_2SO_4 durch allmählichen

Zusatz von H_2O; Frémy (C. r. 82. 231) fügt das H_2O erst zu, wenn die Flüss. gelb geworden ist. So gewonnenes Produkt ist roth, von verschiedenem Wassergehalte, enthält Alkali (Wright und Menke) in wechselnden Mengen, nach van Bemmelen (B. 13. 1466) auch MnO. b) Man lässt bei Gegenwart von $CaCO_3$, um die Flüss. stets neutral zu halten, zu einer verd. Lsg. von $KMnO_4$ Lsg. von $MnCl_2$ zufliessen. Der Niederschlag wird durch verd. Säuren und Waschen mit H_2O von $CaCO_3$ befreit: $2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O = 2KCl + 4HCl + 5MnO_2$. Bei Einhaltung der Reihenfolge und Menge von $KMnO_4$ und $MnCl_2$, wie sie aus obiger Gleichung ersichtlich, geht alles Mn in den Niederschlag. Bei umgekehrter Reihenfolge werden für 4 Mol. Manganchlorür (oder eines anderen Manganosalzes) zur vollständigen Ausfällung des Mn 2 Mol. $KMnO_4$ verbraucht und enthält die Fällung 1 Mol. MnO für je 5 Mol. MnO_2. Dieser Niederschlag wird durch weiteren Zusatz von $KMnO_4$ zu hydratischem MnO_2 oxydirt: $4MnCl_2 + 2KMnO_4 + 3H_2O = 2KCl + 6HCl + 5MnO_2.MnO$; $3Mn_6O_{11} + 2KMnO_4 + 2HCl = 2KCl + 20MnO_2 + H_2O$ (Forchhammer, Overs. over K. Dansk. Vid. Selsk. Forh. **1856**. 91; Gorgeu, A. ch. [3] **66**. 159; Volhard, A. **198**. 327; vergl. Guyard, Bl. [2] **1**. 88; Habich, Fr. **3**. 474; Morawsky und Stingl, J. pr. [2] **18**. 96). Auch dieses Produkt enthält wechselnde Mengen H_2O und immer Alkali (Guyard, Bl. **6**. 81; J. **1863**. 679; Morawsky und Stingl, J. pr. [2] **18**. 90. 97; Wright und Menke). c) Durch Einwirkung organischer Substanzen — Alk., Oxalsäure, Glycerin — auf neutrale Lsg. von $KMnO_4$. Das braune unlösl. Produkt hat nach Morawsky und Stingl die konstante Zusammensetzung $8MnO_2.K_2O.3H_2O$; nach Wright und Menke enthält es Mn auch in anderer Form und wechselt sehr in seiner Zusammensetzung.

Hydratisches MnO_2 ist ein schwarzes, schwarzbraunes, zimmtbraunes (Franke) oder rothes (Frémy) Pulver. Unmittelbar nach der Darstellung scheint es nach $MnO_2.H_2O$ zusammengesetzt zu sein, verliert aber an der Luft, rascher neben H_2SO_4 H_2O, aber selbst bei 210°, wo es bereits O auszugeben beginnt, nicht vollständig. Es verhält sich wie eine schwache Säure, denn es röthet im feuchten Zustande Lackmuspapier (Gorgeu), setzt aus neutralen Alkali- und Erdalkalisalzlsgn. Säure (van Bemmelen, J. pr. [2] **23**. 324), aus Alkalikarbonaten und selbst Marmor CO_2 in Freiheit und bildet mit den Hydroxyden des K, Na, Ca, Ba und anderer Metalle salzartige Verbindungen, manganigsaure Salze oder Manganite, die sich von einer zweibasischen Säure H_2MnO_3 ableiten lassen. Man zählt Psilomelan, Varvicit, Crednerit, Lampadit, Asbolit und Wad zu den Manganiten. Bezüglich Psilomelan und Wad siehe Gorgeu (C. r. **110**. 247). Ausser den Manganiten sind auch Polymanganite bekannt, die von den Säuren $H_2O.(MnO_2)n$ oder $2H_2O(MnO_2)n$ deriviren.

MnO_2 oder dessen Hydrate verbinden sich, jedoch nicht direkt, mit Säuren zu Manganhyperoxydsalzen. Schönbein (J. pr. **74**. 325) will „essigsaures Manganhyperoxyd“ in Form einer braunen, beim Stehen MnO_2 ausscheidenden Lsg. erhalten haben, indem er zur braunen Lsg. von Mennige in Essigsäure, der „essigsauren Mennige“ $MnSO_4$-Lsg. zufügte, so lange noch $PbSO_4$ ausfiel. Nach Frémy enthält die beim Stehen gelb gewordene Lsg. von $KMnO_4$ in nicht ganz konz. H_2SO_4 schwefelsaures Manganhyperoxyd. Endlich könnte

auch die braungrüne Lsg. von MnO_2 in kalter konz. wässeriger HCl hierher gerechnet werden, insofern man annimmt, dass sie $MnCl_4$ (siehe dieses) enthält. Aber die Existenz dieser Säureverbindungen des MnO_2 bleibt doch problematisch, da sie alle nur in Form von leicht zersetzlichen Lsgn. bekannt sind.

$MnO_2.H_2O$ zersetzt H_2O_2 augenblicklich, wird aber nach Gorgeu (C. r. **110**. 857) im Gegensatze zum wasserfreien kryst. MnO_2, welches unverändert bleibt, bis zu $2MnO.MnO_2$ ($=Mn_3O_4$) desoxydirt.

Thomsen berechnet als Bildungswärme für $MnO_2.H_2O$ aus (Mn, O_2, H_2O) 116,330 cal., aus (MnO_2H_2, O) 21,560 cal. (Thermochem. Unters. 3. 271).

Manganite oder manganigsaure Salze. 1. Die Manganite des Ca, Ba, Sr, Zn und Pb entstehen nach Risler (Bl. [2] **30**. 110; J. **1878**. 274) durch Erhitzen von $KMnO_4$ mit den entsprechenden Metallchloriden und Behandlung des Produktes mit H_2O als dunkle krystallinische, in H_2O unlösl. Pulver von der allgemeinen Zusammensetzung $\overset{II}{M}O.5MnO_2$. — 2. Rousseau (C. r. **101**. 167; **102**. 425; **104**. 786, 1796, vergl. auch ibid. 616) erhielt dieselben Pentamanganite und auch Manganite der Zusammensetzung $\overset{II}{M}O.MnO_2$, $2\overset{II}{M}O.MnO_2$, $\overset{II}{M}O.2MnO_2$, $\overset{II}{M}O.3MnO_2$, indem er $\overset{II}{M}Cl_2$ mit $\overset{II}{M}O$ und $MnCl_2$ verschieden hoch erh., in kryst. Form. — 3. Erhitzen von Manganaten mit Metallchloriden Rousseau und Saglier (C. r. **99**. 139 und Rousseau l. c.); so entsteht aus $BaMnO_4$ und $BaCl_2$ $BaO.MnO_2$, aus K_2MnO_4 und KCl je nach der T. $K_2O.7MnO_2$ oder $K_2O.10MnO_2$ in kryst. Form; bei noch höherer T. entstehen immer manganreichere Salze, zuletzt Mn_3O_4. — 4. Durch Erhitzen von Manganaten in H_2O-Dampf; so aus K_2MnO_4 bei Dunkelrothglut $K_2O.7MnO_2$, bei etwas höherer T. $K_2O.8MO_2$, bei 800° $K_2O.10MnO_2$, darüber hinaus Mn_3O_4, endlich MnO (Rousseau). — 5. Durch Glühen von Permanganaten (Rousseau, C. r. **103**. 201) — $K_2O.7MnO_2$ — und Manganaten für sich — $BaO.2MnO_2$ — und bei Zutritt feuchter Luft — $BaO.7MnO_2$. — 6. Durch Glühen von $MnCl_2$ und Nitriten; so je nach der Höhe der T. $Na_2O.12MnO_2$ und $Na_2O.5MnO_2$. Sämmtliche von Rousseau dargestellte Manganite sind dunkle, kryst. Körper. — 7. Die Umsetzung von Alkalimanganiten mit neutralen Salzen des Ca, Ba erfolgt unvollkommen, leicht und vollständig die mit Salzen des $\overset{II}{Mn}$, Ag, Hg, ebenso die der Erdalkalimanganite mit den Salzen der letztgenannten Metalle (Gorgeu, A. ch. [3] **66**. 161). — 8. Oxydation von $Mn(OH)_2$ bei Gegenwart von starken Basen, namentlich $Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ durch Luft bei mässig hoher T. (Weldon-sches Braunsteinregenerirungsverfahren). — 9. Einwirkung von $KMnO_4$ auf gemischte Lsgn. eines Manganosalzes und eines Ca-, Ba-, Mg-, Zn-, Cu-Salzes in der Wärme (Volhard, A. **198**. 321; Wright und Menke, Soc. **37**. 39). Andere mehr spezielle Bildungsweisen sollen bei den einzelnen Manganiten erwähnt werden.

Die auf nassem Wege dargestellten Manganite sind amorphe, lichter oder dunkler braun, wohl auch braunroth gefärbte Körper, unlösl. in H_2O, lösl. in HCl, beim Erwärmen unter Entwickelung von Cl.

Mangantrioxyd.

Mangansäureanhydrid.

MnO_3; MG. 102,68; 100 Thle. enthalten 46,63 O, 53,37 Mn.

Darstellung. Die Lsg. von $KMnO_4$ in konz. H_2SO_4 wird auf 50^0 erwärmt und der entweichende Dampf zu einer dunkelrothen, feuchten Masse kondensirt (Franke, J. pr. [2] 36. 31). Franke nimmt zur Erklärung der Bildung des MnO_3 folgende Prozesse an: $2HMnO_4 + H_2SO_4 = (MnO_3)_2SO_4 + 2H_2O$; $(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = Mn_2O_7 + H_2SO_4$ (in der Kälte); $(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = 2MnO_3 + H_2SO_4 + O$ (in gelinder Wärme). Das so dargestellte MnO_3 enthält immer MnO_4 (?), welches durch die Einwirkung der feuchten Luft auf das in H_2SO_4 gelöste Mn_2O_7 neben MnO_2 und MnO_3 entsteht. Um reines MnO_3 zu erhalten, tropft man die grüne Lsg. des Manganoxysulfats $(MnO_3)_2SO_4$ auf kalzinirte Soda und kondensirt die entweichenden Dämpfe mittelst einer Kältemischung. Nach Thorpe (Soc. 1888. 175) und Hambly, welche die Existenz des MnO_3 bestätigen, entsteht es nach: $(MnO_3)_2SO_4 + Na_2CO_3 = 2MnO_3 + Na_2SO_4 + CO_2 + O$. (Der entweichende O ist frei von O_3.)

Eigenschaften. Eine in dünner Schicht rothe, in dicker dunkelrothe, fast schwarze Flüss., die bei 50^0 verdampft und bei stärkerer Hitze ohne Verpuffung in MnO_2 und O zerfällt, sich in H_2O hellroth zu H_2MnO_4 löst. Diese Lsg. zersetzt sich bald unter Abscheidung von O und MnO_2, indem gleichzeitig die Farbe in Dunkelroth umschlägt. Die Flüss. enthält nach dieser Zersetzung Dimangansäure $H_2Mn_2O_7$. Leitet man die Dämpfe von MnO_3 in Kali- oder Natronlauge, so entstehen grüne Lsgn. der entsprechenden Manganate. Mit absolutem Ae. entsteht MnO_2 und O. In HCl-haltigem Ae. löst sich MnO_3 anfangs zu grünem H_2MnCl_6, bei weiterem Einleiten der Dämpfe wird der Ae. blau. H_2SO_4 wird von wenig MnO_3 gelb, von mehr grün gefärbt (Franke).

Mangansäure

H_2MnO_4

ist kaum bekannt. Nach Franke erhält man sie für kurze Zeit in hellrother Lsg., die sich unter Dunkelrothfärbung und Ausscheidung von MnO_2 und O bald zersetzt, durch Einwirkung von H_2O auf MnO_3. Die dunkelrothe Flüss. enthält nach Franke **Dimangansäure** $H_2Mn_2O_7$ (?).

Die Salze der Mangansäure, die Manganate $\overset{I}{M}_2MnO_4$ oder $\overset{II}{M}MnO_4$ entstehen durch Erhitzen eines beliebigen Manganoxyds mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden bei Zutritt von Luft oder bei Gegenwart eines Chlorats oder Nitrats als Oxydationsmittel, die Erdalkalimanganate auch indirekt aus Alkalimanganaten. Die Alkalimanganate sind in (grüner) Lsg. sehr unbeständig, beständiger bei Gegenwart

von freiem Alkali. Schon CO_2 führt sie unter Abscheidung von MnO_2 in hydratischer Form oder richtiger eines entsprechenden Manganits in übermangansaure Salze über. Aeusserlich ist diese Umwandlung durch den Farbenumschlag von Grün in Roth kenntlich. Sie geben an oxydable Substanzen leicht einen Theil ihres O ab und gehen dadurch je nach den sonstigen Umständen der Oxydation, d. i. nach der Natur der oxydirten Substanz, Gegenwart von freiem Alkali oder freier Säure in $MnO_2 . H_2O$ (oder ein Manganit) oder in Manganosalze über.

Manganheptoxyd.

Uebermangansäureanhydrid.

Mn_2O_7; MG. 221,32; 100 Thle. enthalten 49,52 Mn, 50,48 O.

Darstellung. $KMnO_4$ wird unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in einer Mischung von H_2SO_4 und H_2O (11:9) gelöst und die grüne Flüss. langsam auf 60 bis 70° erwärmt. Der violette Dampf verdichtet sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer grünlichschwarzen, dicken Flüss., die, in grösserer Menge angesammelt, sich unter Detonation freiwillig zersetzt (Terreil, Bl. **1862**. 40; J. **1862**. 157). Aschoff (J. **1860**. 168) trägt allmählich bis zu 20 g chlorfreies $KMnO_4$ in stark gekühlte konz. H_2SO_4, wobei Mn_2O_7 als schweres, dunkles Oel zu Boden sinkt. Nach Terreil findet die Abscheidung der schwarzgrünen, mitunter erstarrenden Tropfen an der Oberfläche und nur dann statt, wenn das Gemisch einige Zeit an der feuchten Luft gestanden hat oder mit einigen Tropfen H_2O versetzt wird (siehe auch Chevillot und Edwards, A. ch. **8**. 337; Unverdorben, P. A. **7**. 322; Hünefeld, Schw. **60**. 133; Personne und L'Hermite, J. Pharm. [3] **19**. 115, 161; J. **1851**. 352; Böttger, J. pr. **90**. 156; J. **1863**. 230; Spiess, J. pr. [2] **1**. 421; J. **1870**. 332; Kolbe, J. pr. [2] **1**. 423). Wird H_2SO_4 auf $KMnO_4$ gegossen, so tritt unter Entflammung Zersetzung des eben entbundenen Mn_2O_7 ein unter Bildung brauner Flocken von Mn_2O_3 (Wöhler, A. **86**. 373; J. **1853**. 358).

Eigenschaften. Grünlichschwarzes, dickes, metallisch glänzendes Liquidum, schwerer wie H_2SO_4, bei —20° noch nicht fest, zieht an der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich allmählich in der so entstehenden Lsg., entwickelt bei gewöhnlicher T. fortwährend Bläschen von Ozon und riecht auch darnach (Terreil, Aschoff), bildet an der Luft violette Nebel. Zersetzt sich schon bei 30 bis 40° unter Detonation und Bildung von O und MnO_2 (P. Thénard, C. r. **42**. 382; J. **1856**. 385), erst oberhalb 65° (Aschoff); kann bei allmählichem Erhitzen bei 60 bis 70° ohne Gefahr dest. werden (Terreil). Sein Dampf ist violett. Löst sich unzersetzt in konz. H_2SO_4 mit grüner, in ca. 60%iger mit violetter, in H_2O unter Erwärmung mit gleicher Farbe. Beim Zusammentreffen von Mn_2O_7 mit H, H_2S, S, P, C_2H_4, Alk.- oder Ae.-Dampf, Papier tritt heftige Explosion und Zerschmetterung der Gefässe ein, Zersetzung unter Feuererscheinung bei Berührung mit CS_2, Kohle, Fett und anderen organischen Substanzen (Aschoff,

Terreil, vergl. Böttger, J. pr. **90.** 161; B. 6. 1396; J. **1863.** 229; **1873.** 179; **1874.** 270).

Nach Franke (siehe bei MnO_3 und MnO_4) müsste das nach der Methode von Terreil gewonnene, von ihm für Mn_2O_7 gehaltene Condensat ein Gemenge von MnO_3 und MnO_4 sein (vergl. Thorpe bei MnO_4).

Uebermangansäure.

Der Zusammensetzung der Salze nach $HMnO_4$. Ist nur in wässeriger Lsg. bekannt.

Darstellung. Aus Mn_2O_7 und viel H_2O unter Kühlung; bei wenig H_2O und freiwilliger T.-Steigerung tritt Zersetzung ein (Aschoff). — Aus $Ba(MnO_4)_2$ und verd. H_2SO_4 (Mitscherlich, P. A. **25.** 287; Aschoff) oder CO_2. In letzterem Falle wird nach Zersetzung des $Ba(MnO_4)_2$ durch CO_2 bis zur Zerstörung des vorhandenen $Ba(HCO_3)_2$ gekocht, durch H_2SO_4 die in der Flüss. neben $HMnO_4$ gelöste, kleine Menge von Ba gefällt, noch 3/4 Stunden weiter gekocht und vom ausgeschiedenen hydratischen MnO_2 dekantirt (Fromherz). Auch $Ba(MnO_4)_2$ und H_3PO_4 (Hünefeld, Schw. **60.** 133) oder $Pb(MnO_4)_2$ und verd. H_2SO_4 liefern eine Lsg. von $HMnO_4$.

Eigenschaften. Violette, karminroth fluorescirende Flüss. von grossem Färbevermögen. Die Färbung der Lsgn. nähert sich um so mehr dem Roth, je verdünnter sie sind. Sie zeigt ein Absorptionsspectrum mit 5 charakteristischen Streifen: jenseits D, mitten zwischen C und b, von E bis b sehr dunkel, auf F (Stokes, Phil. Mag. [4] **6.** 433; Hoppe-Seyler, J. pr. **90.** 303; J. **1863.** 228), von denen keiner mit den hellen Streifen des Spectrums einer mit $MnCl_2$ grün gefärbten Flamme übereinstimmt (Müller, P. A. **128.** 335). Lecoq de Boisbaudran beobachtete (Spectres lumineux, S. 108) 7 Banden, deren Mittellinien den Wellenlängen 5703, 5465, 5246, 5045, 4861, 4694, 4534 entsprechen. Lsgn. von Manganisalzen sind zwar gleichfalls roth und absorbiren wie die von $HMnO_4$ grünes und grüngelbes Licht, zeigen aber beim Verdünnen keine Absorptionsstreifen im Spectrum. Die Lsg. von $HMnO_4$ besitzt keinen Geruch, widerlichen, erst süsslichen, dann bitteren, gleichzeitig adstringirenden Geschmack, bräunt die Haut und zerstört unter Abscheidung von braunem Hyperoxydhydrat Lackmus und Curcuma. Sie wird durch Licht und höhere T. um so rascher zersetzt, je verdünnter sie ist; sie hinterlässt, auf dem Wasserbade verdampft, nur $MnO_2 . H_2O$ (Aschoff, Wöhler und Mitscherlich, P. A. **25.** 297; **31.** 677; **32.** 80). Sie wird von oxydabeln Körpern wie H (Fromherz, Jones, Soc. **1878.** 96), H_2O_2 (Aschoff, Brodie, L. R. Soc. Proc. **11.** 442; J. **1861.** 105; Thénard, C. r. **75.** 177; J. **1872.** 166; Berthelot, C. r. **90.** 656), J, S, P, C, Sb, Bi, Zn, Fe, Pb, Cu, Hg (Fromherz), PH_3, H_3PO_2 (Péan de St. Gilles, A. ch. [3] **55.** 374; J. **1858.** 581; Salzer, A. **187.** 322), $H_2S_2O_3$, H_2S (Fromherz), Sulfiden (Schönbein, J. pr. **41.** 225), CS_2, HJ (Fromherz), KJ (Schönbeim, Espenschied, A. **114.** 255), KBr (Hempel, A. **107.** 100; Lindner, Z. **1869.** 442), HCl, S_2Cl_2, HNO_2 (Fromherz, Péan de

St. Gilles), NO, NH_3 (Schönbein, J. pr. 75. 99, 101), Vanadinsalzen (Gerland, B. 10. 1015, 1016), Molybdänsalzen (Macagno, G. 4. 567; Schiff, B. 8. 258), As_2O_3 (Fromherz, Péan de St. Gilles), AsH_3 (Parsons, Ch. N. 35. 235; J. 1877. 233), den O-ärmeren Hydroxyden und Oxyden des Cr, $\overset{III}{Sb}$, $\overset{II}{Sn}$, $\overset{II}{Mn}$, Pb, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{I}{Cu}$, $\overset{I}{Hg}$ (Fromherz) bei Abwesenheit von freier H_2SO_4 meist zu $MnO_2 . H_2O$ oder Manganiten, bei Gegenwart überschüssiger Säure zu Manganosalzen reduzirt. Ueber die Oxydationsprodukte dieser Verbindungen und Elemente siehe bei diesen. Auch fein vertheiltes Ag wird rasch oxydirt, fein vertheiltes Pt zersetzt die Säure katalytisch. Zahlreiche organische Verbindungen werden oxydirt. Ueberhaupt ist $HMnO_4$ eines der kräftigsten Oxydationsmittel. Weiteres bei den übermangansauren Salzen.

$HMnO_4$ ist eine einbasische Säure. Ihre Alkalisalze und $Ba(MnO_4)_2$ entstehen aus den entsprechenden Manganaten durch Einwirkung von H_2O, vielen Säuren, CO_2, auch Cl (siehe bei $KMnO_4$), die Permanganate der übrigen Metalle durch Umsetzung ihr Sulfate mit $Ba(MnO_4)_2$ oder ihrer Chloride mit $AgMnO_4$ und das schwer lösl. Silbersalz durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit $KMnO_4$. Sie sind durchweg in H_2O lösl., wenn auch nicht alle leicht, und bilden violettroth gefärbte, leicht zersetzliche Lsgn. Sie sind zum Theile gut kryst., zum Theile bloss krystallinische, zerfliessliche Massen. In trockenem Zustande verpuffen sie mit leicht brennbaren Körpern zum Theile schon beim Reiben und sind auch in Lsgn. kräftige Oxydationsmittel. Die eingetretene Reduktion der Salze gibt sich äusserlich durch Entfärbung der sauren Lsg. oder Grünfärbung, späterhin Ausscheidung eines braunen Niederschlags (Kaliummanganomanganit) in der alkalischen Lsg., mitunter auch durch Bildung des Niederschlages ohne vorherige Grünfärbung zu erkennen. Starke Mineralsäuren machen aus den Permanganaten $HMnO_4$ frei. Die Halogenwasserstoffsäuren reduziren sie unter Abscheidung von freiem Halogen.

Mangantetroxyd.

MnO_4.

Diese Verbindung will Franke (J. pr. [2] 36. 166) beim Ueberleiten von feuchter CO_2 über eine Lsg. von Mn_2O_7 in konz. H_2SO_4 als blauen Dampf erhalten haben, der sich zu einem blauvioletten Körper verdichten liess. MnO_4 ist flüchtiger als MnO_3. Sein Dampf lässt sich über H_2O auffangen, von dem derselbe erst nach längerem Schütteln aufgenommen und in $HMnO_4$ und O zerlegt wird. Zersetzt sich mit konz. H_2SO_4 und mit absol. Ae. Die Bildung soll nach der Gleichung $(MnO_3)SO_4 + H_2O = MnO_4 + MnO_3 + H_2SO_4$ erfolgen. Thorpe (Soc. 1888. 175) und Hambly konnten das MnO_4 nicht erhalten.

Mangan und Chlor.

Manganchlorür.

Manganochlorid, Einfach-Chlormangan.

$MnCl_2$; MG. 125,54; 100 Thle enthalten 56,33 Cl, 43,66 Mn.

Vorkommen: Nach der Eruption 1855 in den Salzkrusten am Vesuv, Scachi (Dana's System, 5. Ed. 122).

Darstellung. Aus Mn und Cl (Davy). — Aus MnO, Kohle und Cl in der Glühhitze, nicht kohlefrei zu erhalten (Rose, P. A. **27**. 574). — HCl wird erst in der Kälte, dann in mässiger Glühhitze über $MnCO_3$ geleitet (Arfvedson). — H_2O-haltiges Salz wird durch einfaches Erhitzen (Proust, Gehlens J. 3. 429), des H_2O-haltigen Salzes, was aber wegen Bildung von Manganoxyden nicht räthlich, besser durch Erhitzen bei Luftabschluss (Davy) oder in einer HCl-Atmosphäre entwässert.

Eigenschaften. Rosenrothe, blättrig krystallinische Masse, bei Gegenwart von Manganoxyden schmutzigroth bis braun, von Fe_2Cl_6 roth oder gelb, von $CoCl_2$ blau oder grün (Krecke, J. pr. [2] **5**. 105; Kappers, B. **5**. 582; Bayer, J. pr. [2] **5**. 443). SG. 2,487 (Schröder); im HCl-Strome bei Rothglut flüchtig (Wright und Menke, Soc. **1880**. 28). D. 1,35, während sich für $MnCl_2$ 1,26 berechnet (Dewar und Scott, P. A. [2] **7**. 149). Wird umgewandelt: durch O oder Luft in der Glühhitze in Manganoxyde (Berthelot, C. r. **86**. 628), durch Glühen in feuchter Luft ohne Entwickelung von Cl in Mn_3O_4 (Davy, Gmelin), durch Glühen in H nicht verändert, durch Glühen in H_2O in Mn_3O_4 neben HCl und H (Kuhlmann, J. **1861**. 149), durch Glühen mit $MgCl_2$ im Luftstrome in $MgMnO_3$ neben Cl (siehe I. S. 469), durch Glühen mit S zum Theile in MnS (Vogel), durch Glühen in PH_3 in Phosphormangan (H. Rose). Explodirt beim Erhitzen mit Zn (Terreil, Bl. [2] **21**. 289). Verhalten gegen HNO_3, Schlesinger (Repert. **35**. 74). Spectrum der durch $MnCl_2$ grüngefärbten Flamme Simmler (P. A. **115**. 431) und Müller (P. A. **128**. 335).

$MnCl_2 + 4H_2O$. Darstellung. 1. Mn wird von wässeriger HCl unter Entwickelung von H gelöst. — 2. Aus $MnCO_3$ und HCl. — 3. Aus Braunstein und HCl. Die Lsg. zur Trockene gedampft, gelinde bis zum Aufhören der Entwickelung von HCl erh., hinterlässt einen Rückstand, der an H_2O nur $MnCl_2$ abgibt. Fe_2Cl_6 wird dabei theils verflüchtigt, theils zu Fe_2O_3 zersetzt, ebenso Al_2Cl_6; SiO_2 geht in die unlösl. Form über (Evertit, Phil. Mag. 6. 193; Kolbe, J. pr. [2] **5**. 445). Man kann auch nach Evertit Fe und Al aus der neutralen Rohlsg. des $MnCl_2$ durch Kochen mit $MnCO_3$ ausfällen. — 4. Durch Lösen von MnS in HCl. Enthält die nach 3. gereinigte Lsg. noch Co, Ni, Cu, so wird fraktionirt mit $(NH_4)_2S$ gefällt. Die erste Fällung enthält die fremden Metalle als Sulfide neben wenig MnS, die zweite reines MnS, das reines $MnCl_2$ liefert (Bayer. J. pr. [2] **5**. 443). — 5. Braunstein wird durch Glühen in Mn_3O_4 und dieses feinst gepulvert durch langsames Erhitzen mit NH_4Cl in

$MnCl_2$ übergeführt, das man mit H_2O auszieht. Das Produkt ist rein, wenn man einen Ueberschuss von Mn_3O_4 verwendet. Für die Darstellung nach 3 und 5 ist der Braunstein durch Ausziehen mit verd. HNO_3 von Erdalkalikarbonaten zu befreien (Faraday).

Aus der so erhaltenen Lsg. scheidet sich das kryst. Salz $MnCl_2 + 4H_2O$ in zwei Formen aus: α) in monoklinen rosenrothen Krystallen isomorph mit $NaCl.2H_2O$ bei langsamem Verdunsten zwischen 15 und 20° (Rammelsberg, J. **1855**. 381; Handb. kryst. Chem. 45, Marignac, J. **1855**. 381, abweichende Messungen bei Schabus, J. **1854**. 353); wenigerlösl. als die β-Form. Die α-Krystalle entstehen auch aus heiss gesättigter Lsg. beim Abkühlen auf 0 bis 6°. β) Gleichfalls monoklin, aber isomorph mit $FeCl_2.4H_2O$. Diese Kryst. scheiden sich bei langsamem Verdunsten der Mutterlauge der α-Krystalle aus. Anfangs klar und glänzend, werden sie an der Luft bald trüb; SG. 1,56 (John), 2,015 (Bödecker), 1,913 (Schröder), zerfliesslich, verliert über H_2SO_4 oder im Vakuum 2Mol. H_2O, bei 100° das ganze H_2O, schmilzt bei 87,6° vollkommen im Krystallwasser zu einer Lsg., die bei 106° kocht; wird beim Trocknen bei 100° basisch (Krecker). Gefrierpunktserniedrigung 0,138° für je 1 g Salz in 100 g H_2O. Die Depression ist dem Salzgehalte der Lsg. proportional, falls man annimmt, dass das gel. Salz $MnCl_2 + 12H_2O$ ist (Rüdorff, P. A. **116**. 55; J. **1862**. 20; De Coppet, A. ch. [4] **24**. 526).

1 Thl. der Krystalle β löst sich nach Brandes:

in	0,66	0,37	0,16	0,16	0,16 Thln. H_2O
bei	10°	31,25°	62,5°	87,5°	106°.

Das Salz ist llösl. in Alk., unlösl. in Ae. und in Terpentinöl, die alk. Lsg. brennt roth. Die wässerige Lsg. lässt mit Cl im Lichte oder bei Gegenwart von NaCl (auch K- und Ca-Salzen) im Dunkeln $MnO_2.H_2O$ fallen (Millon, C. r. **28**. 42; J. **1849**. 254; Sobrero und Selmi, A. ch. [3] **29**. 161; J. **1850**. 314) auch — unter Bildung von freiem Cl — mit ClOH (Balard).

Bei allmählichem Eintragen von Chlorkalk wird sie roth, dann violett, nun auf Zusatz von K_2CO_3 grün. Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird $MnO_2.H_2O$ oder auch Calciummanganit gebildet (Pearsall). HgO gibt in Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme unter theilweiser Reduktion zu Hg einen Niederschlag (Volhard, A. **198**. 332).

Bildungswärme von $MnCl_2$ aus (Mn, Cl_2) = 111990 cal., von $MnCl_2.4H_2O$ aus (Mn, Cl_2, $4H_2O$) = 126460 cal., aus ($MnCl_2$, $4H_2O$) = 14470 cal., für die Bildung in wässeriger Lsg. (Mn, Cl_2, aq) = 128000 cal. Thomsen (Thermoch. Unters. III. 270, 271). Lösungswärme von $MnCl_2$ 16010 cal., von $MnCl_2.4H_2O$ 1540 cal.

$MnCl_2 + H_2O$ wurde von Ditte (A. ch. [5] **22**. 551) aus einer salzsauren Lsg. des $MnCl_2$ kryst. erhalten.

$MnCl_2 + \frac{5}{3}H_2O$ erhielt Sabatier durch monatelanges Stehen von $MnCl_2 + 4H_2O$ über H_2SO_4 im Vakuum. 156 g dieses Salzes liefern in 300 g H_2O gelöst, bei 21° + 9100 cal. (Sabatier, Bl. **51**. 88).

$2MnCl_2.2NH_4Cl + H_2O$, wurde von Hautz (A. **66**. 280) isomorph mit dem analogen Zn-Salze in blassrothen monoklinen Prismen aus vermischten Lsgn. der Komponenten gewonnen. Lösl. in 1,5 Thln. H_2O, verliert 0,75 des H_2O bei 100°.

$MnCl_2 . 2 NH_4Cl + H_2O$, in gleicher Weise dargestellt, kleine reguläre Octaëder oder Hexaëder (Rammelsberg, J. pr. **65**. 181, Pickering, Soc. **1879**. 672; v. Hauer, J. pr. **63**. 436), nimmt $2H_2O$ an. Saunders (Am. **14**. 127) vermochte nur $MnCl_2 . 2NH_4Cl + 2H_2O$ in monoklinen Kryst. zu erhalten.

$MnCl_2 . SnCl_4 + 6H_2O$, blassrothe glänzende Rhomboëder vom SG. 2,215 (Jörgensen).

$2MnCl_2 . MgCl_2 + 12H_2O$ (Saunders).

$MnCl_2 . 2CdCl_2 + 12H_2O$, fast weisse Säulen (v. Hauer, A. W. **17**. 331).

$MnCl_2 . 3CuO + 3H_2O$, apfelgrünes unlösl. Pulver, entsteht durch Kochen von CuO mit $MnCl_2$-Lsg. (André, Ch. C. **1888**. 658).

Mercurimanganochlorid $MnCl_2 . HgCl_2 + 4H_2O$, grosse, durchsichtige, hellrothe, rhombische Säulen (v. Bonsdorff).

$MnCl_2$ bildet keine Doppelsalze mit LiCl, NaCl, Cu_2Cl_2, $CuCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$.

Basisches Manganochlorid, Manganooxychlorid erhielt in unreiner Form Gorgeu (C. r. **94**. 1425).

Mangansesquichlorid Mn_2Cl_6 oder **Mangantetrachlorid** $MnCl_4$. Nach Forchhammer und nach Pickering (Soc. **1878**. 654; Phil. Mag. **33**. 284) enthält die braune, kalt bereitete Lsg. von MnO_2 in rauchender HCl, die langsam bei gewöhnlicher T., rasch beim Kochen Cl abgibt und dann $MnCl_2$ hinterlässt, beim Verdünnen mit H_2O einen Theil des Mn als $MnO_2 . H_2O$ ausscheidet, den anderen als $MnCl_2$ neben freiem Cl in Lsg. lässt, Mn_2Cl_6. Niklès und auch Fischer (siehe I. S. 466) und Vernon (Ch. N. **61**. 203; Phil. Mag. **31**. 469) nehmen darin $MnCl_4$ an, Berthelot HCl_3 und $MnCl_2$ oder $MnCl_4 . nHCl$. Ein ähnliches Chlorid entsteht in schön grüner ätherischer Lsg. bei Behandlung von mit Ae. übergossenem Mn_3O_4 oder Mn_2O_3 mit HCl-Gas bei niederer T. (Niklès, A. ch. [4] **5**. 169; [4] **10**. 318; J. **1865**. 225; **1866**; 263). Die grüne Lsg. wird beim Verdünnen mit absoluten Ae. violett oder blau. Niklès isolirte einmal daraus die Verbindung $MnCl_4 . 12(C_2H_5)_2O + 2H_2O$. Diese Lsg. ist sehr wenig beständig. An der Luft gibt sie HCl aus: sie wird entfärbt durch: P, Fe, Zn, Sb, H_2S, SO_2, gibt mit H_2O, Alkalihydroxyden und -Chloriden $MnO_2 . H_2O$, mit KJ freies J, zersetzt PbS unter Abscheidung von S. Nach Christensen enthält die grüne ätherische Lsg. nicht $MnCl_4$, sondern Mn_2Cl_6 (J. pr. [2] **34**. 41, **35**. 57, vergl. B. **1883**. 2495), das ist nach Franke (J. pr. [2] **36**. 31, 451) das Mangansalz der Manganchlorwasserstoffsäure — $Mn . MnCl_6$ oder $\overset{II}{Mn} \lt {}^{Cl}_{Cl} \gt \overset{VI}{Mn}Cl_4$. Durch viel Ae. wird diese Verbindung in $MnCl_4$ und $MnCl_2$ zerlegt, was sich äusserlich durch den Farbenumschlag in Blau zu erkennen gibt (Franke).

Manganchlorwasserstoffsäure H_2MnCl_6, scheidet sich aus der letzterwähnten blauen ätherischen Lsg. beim Einleiten von trockenem HCl in grünen öligen Tropfen aus (Franke l. c.).

H_2MnOCl_4 (?) oder ${}^{HCl}_{HCl} \gt \overset{II}{Mn}OCl_2$ soll nach Franke (l. c.) in der rothen Lsg. enthalten sein, welche auf Zusatz von schwachem Alk. zu einer Lsg. von $MnCl_4$ entsteht.

Manganheptachlorid $MnCl_7$ will Dumas (Berzelius, J. 7. 112; 8.

177) durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 und NaCl auf $KMnO_4$ als grünes Gas, bei 0° als grünbraune Flüss. erhalten haben, die sich mit H_2O zu $HMnO_4$, $MnO_2 . H_2O$ und Cl zersetzt. Aschoffs Analysen (J. pr. **81**. 29) stimmen zur Formel **MnO_3Cl**. Trotzdem bleibt es zweifelhaft, ob hier Uebermanganacichlorid oder ein Gemenge eines leichtflüchtigen Manganchlorids mit einem oder mehreren der flüchtigen Manganoxyde vorliegt.

$MnCl_2 . 3Mn_2O_3$. Von Péan de St. Gilles (C. r. **55**. 329; J. **1862**. 155) als schwarzes Pulver erhalten beim Extrahiren eines bei 250° geschmolzenen Gemenges von $MnCl_2$ und $NaNO_3$ mit H_2O. Während des Schmelzens treten rothe Dämpfe auf.

Manganochlorat $Mn(ClO_3)_2$ (?). Nur in Lsg. bekannt, erhalten aus $Ba(ClO_3)_2$ und $MnSO_4$. Die farblose Lsg. scheidet während des Einengens bei einer gewissen Konzentration Cl, O und $MnO_2 . H_2O$ aus (Wächter, J. pr. **30**. 321).

Manganoperchlorat. Aus $Ba(ClO_4)_2$ und $MnSO_4$ (Serulles, A. ch. **46**. 305), lange zerfliessliche Nadeln, auch in abs. Alk. lösl.

Mangan und Brom.

Manganbromür.

Manganobromid, Einfach-Brommangan.

$MnBr_2$; MG. 214,32, 100 Thle. enthalten 74,43 Br, 25,58 Mn.

Wurde analog dem $MnCl_2$ dargestellt. Sehr zerfliesslich (Berthemot, A. ch. **44**. 392), gibt an Luft geglüht Mn_3O_4 und Brom.

$MnBr_2 + 4H_2O$, entsteht aus Mn, Br und H_2O neben $MnO_2 . H_2O$ (Balard, J. pr. **4**. 178) oder aus $MnCO_3$ und wässeriger HBr (Löwig) und Abdampfen der Lsg. in gelinder Wärme. Kleine Nadeln (Berthemot), monokline Tafeln, isomorph mit $MnCl_2 + 4H_2O$, lebhafter gefärbt und zerfliesslicher als dieses (Marignac, Arch. ph. nat. **36**. 207), von stechendem Geschmacke. Schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser, und verliert es leicht. Die Reaktion (Mn, Br_2, aq) ergibt 106120 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 271).

$2MnBr_2 . MgBr_2 + 12H_2O$ (Saunders).

Mercurimanganobromid, hellrothe zerfliessliche Säulen (v. Bonsdorff), analog dem korrespondirenden Chloride zusammengesetzt.

Mangantetrabromid $MnBr_4$ (?) in ätherischer grüner, leicht zersetzlicher Lsg. will Niklès (l. c.) in analoger Weise wie die entsprechende Cl-Verbindung erhalten haben. Mn_3O_4, Mn_2O_3 und MnO_2 liefern nach Niklès mit rauchender HBr Lsgn., die wenig Ae. grün färben. Die grünen Ae.-Lsgn. werden auf Zusatz von viel trockenem Ae. violett. Die grüne Lsg. löst Au (Niklès).

Manganobromat ist auch in Lsg. nicht haltbar. $MnCO_3$ in wässeriger $HBrO_3$ gelöst, scheidet bald Br und sämmtliches Mn als $MnO_2 . H_2O$ ab (Rammelsberg, P. A. **55**. 66).

Mangan und Jod.

Manganjodür.

Manganojodid, Einfach-Jodmangan.

MnJ_2; MG. 307,88, 100 Thle. enthalten 82,20 J, 17,80 Mn.

Aus $MnCO_3$ und wässeriger HJ, nach dem Abdampfen als rosenrothe, blätterige, zerfliessliche, an der Luft sich bräunende Krystallmasse hinterbleibend (Marignac), von adstringirendem Geschmacke, bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmelzbar. Stösst, an der Luft geglüht, J-Dampf aus und hinterlässt Mn_3O_4. Die farblose Lsg. scheidet an der Luft eine kleine Menge brauner Flocken aus (Lassaigne). Die Reaktion (Mn, J_2, aq) ergibt 75700 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 271).

Mn_2J_6 (?), vielleicht in der dunkel gelbrothen Lsg. enthalten, die nach Lassaigne aus MnO_2 und wässeriger HJ in der Kälte entsteht und sich in der Wärme zu MnJ_2 und J zersetzt. Uebergiesst man Mn_2O_3 und MnO_2 mit Ae und leitet in der Kälte HJ ein, so entstehen ähnliche leicht zersetzliche Lsgn., wie unter denselben Umständen aus diesen Oxyden mit HCl u. HBr (Niklès).

Manganjodat $Mn(JO_3)_2$ 1. Durch Fällung von $NaJO_3$ mit Manganacetat (Rammelsberg, P. A. **44**. 558). — 2. Durch Versetzen von $Mn(NO_3)_2$ in stark salpetersaurer Lsg. mit Alkalijodat und Verdunstenlassen bei 60 bis 70° (Ditte, Rech. sur l'oxide iodique, Paris **1870**. 72) erhalten. Nach 1. gewonnen blassrothes Krystallpulver, nach 2. kleine, glänzende, rothe Kryst., lösl. in 200 Thln. H_2O (Rammelsberg), unlösl. in H_2O und HNO_3 auch beim Kochen (Ditte). Gibt beim Glühen Mn_3O_4, frei von J. Kann auch durch Auflösen von $MnCO_3$ in wässeriger HJO_3 erhalten werden.

Manganoperjodat nicht darstellbar (Rammelsberg, P. A. **134**. 528; J. **1868**. 169).

Mangan und Fluor.

Manganfluorür.

Manganofluorid, Einfach-Fluormangan.

$MnFl_2$; MG. 92,92; 100 Thle. enthalten 41,02 Fl, 58,98 Mn.

Scheidet sich beim Abdampfen einer Lsg. von $MnCO_3$ in überschüssiger HFl als amethystfarbiges, kryst. Pulver (Berzelius), bei passender Konzentration auch ohne Abdampfen (Brunner, P. A. **101**. 264; **1857**. 201) aus. Hinterbleibt beim Extrahiren einer Schmelze von $MnCl_2$ und NaFl mit H_2O in Form röthlicher Nädelchen (Röder,

Fluorverbindungen, Göttingen **1863**. 19). Lösl. in wässeriger HFl, beim Glühen beständig.

$MnFl_2 . SnFl_4 + 6H_2O$ (Marignac, A. Min. [5] 15. 221). Blassrothe, glänzende, hexagonale Prismen.

Manganfluorürfluorid $Mn_3Fl_8 + 10 H_2O$ oder $MnFl_2 . Mn_2Fl_6 + 10 H_2O$. Entsteht zuweilen bei der Darstellung von $MnFl_4$ (Niklès, C. r. **67**. 448; J. **1868**. 229) aus MnO_2 und wässeriger HFl in Form brauner Kryst., namentlich beim Erwärmen. In H_2O braun lösl., durch viel H_2O zu einem braunen Niederschlage zersetzbar. Löst Ag unter Bildung von AgFl und $MnFl_2$, liefert mit Alkalikarbonaten $MnO_2 . H_2O$, mit KFl einen rosenrothen Niederschlag.

Mangansesquifluorid Mn_2Fl_6. Dunkelbraune, rubinroth durchsichtige Säulen, von Berzelius durch Verdunsten einer Lsg. von Mn_2O_3 in überschüssiger wässeriger HFl erhalten. Zerfällt mit H_2O zu basischem und saurem Salze. NH_3 gibt $Mn_2O_3 . H_2O$. Christensen findet (J. pr. [2] **36**. 31) das Salz nach $Mn_2Fl_6 + 6 H_2O$ zusammengesetzt. Nach Zusatz der entprechenden Metallfluoride zur Lsg. des Mn_2Fl_6, eventuell Eindampfen entstehen nach Christensen (J. pr. [2] **35**. 57, 161) nachfolgende Doppelsalze.

$Mn_2Fl_6 . 4KFl + 4H_2O$, von ähnlichen Eigenschaften wie das Na- und NH_4-Salz;

$Mn_2Fl_6 . 4NaFl$, rechtwinkelige Tafeln mit bisweilen abgestumpften Ecken.

$Mn_2Fl_6 . 4NH_4Fl$, ähnlich dem vorhergehenden Salze;

$Mn_2Fl_6 . 2AgFl + 8H_2O$, hinterbleibt nach Eindampfen der gemischten Lsgn. in fast schwarzen, luftbeständigen Kryst.

Manganheptafluorid $MnFl_7$. Von Wöhler durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf ein Gemenge von $KMnO_4$ (2 Thle.) und $CaFl_2$ (1 Thl.) in einer Platinretorte als gelbes, an der Luft violett werdendes Gas erhalten. Greift Glas an, gibt mit H_2O $HMnO_4$ und HFl, löst in wässeriger Lsg. Cu, Hg, Ag, nicht Au und Pt. Vielleicht liegt auch hier Uebermanganacifluorid vor (siehe $MnCl_7$).

Mangantetrafluorid, Mangansuperfluorid $MnFl_4$ (?). Entsteht nach Niklès (C. r. **65**. 107; Ch. C. **1869**. 12) aus MnO_2 und wässeriger HFl, auch beim Vermischen der grünen ätherischen Lsg. von $MnCl_4$ mit konz. wässeriger HFl und ist dann in der unteren braunen Flüss. enthalten. Konnte aus den Lsgn. nicht isolirt werden und ist in diesen nach Niklès als $MnFl_4 . 2HFl$, fluormanganige Säure, Fluormanganfluorwasserstoffsäure enthalten, entsprechend dem daraus abscheidbaren Salze $MFl_4 . 2KCl$. Zersetzungen mit H_2O, HOH, K_2CO_3, KCl u. s. w., ähnlich wie die des $MnCl_4$. Entfärbt Indigolsg. und wird selbst durch $FeSO_4$ entfärbt, gibt mit KFl **$MnFl_4 . 2KFl$** als rothen Niederschlag, bei 100^0 beständig; ähnliche, aber löslichere Verbindungen mit NH_4Fl und NaFl.

Aus HFl und MnO_2 entsteht nach Christensen (J. pr. **34**. 35) nicht $MnFl_4$ sondern Mn_2Fl_6, und das von Niklès dargestellte Doppelsalz ist nicht $2KFl . MnFl_4$, sondern $4KFl . Mn_2Fl_6 + 2H_2O$.

Mangan und Schwefel.

Mangansulfür.

Einfach-Schwefelmangan.

MnS; MG. 86,78; 100 Thle. enthalten 36,58 S, 63,15 Mn.

A. *Wasserfrei.* Vorkommen: Als Manganglanz (Manganblende, Alabandin) in Würfeln vom SG. 3,95, als Hüttenprodukt in magnetischen Octaëdern (Hausmann, J. **1855**. 908).

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Man erhitzt beliebige Manganoxyde oder $MnCO_3$ wiederholt mit S, am besten in H (Arfvedson, H. Rose und Oesten, P. A. **110**. 120; J. **1860**. 644) oder glüht sie in H_2S, oder stärker im Porzellanrohre in CS_2-Dampf (Völker, A. **59**. 35; Fellenberg, P. A. **50**. 76; v. Hauer, Ebelmen, A. ch. [3] **25**. 92; J. **1849**. 592) oder glüht Mn im Dampfe von CS_2 (Gautier und Hallopeau, C. r. **108**. 806). — 2. Man entwässert gefälltes hydratisches (rothes) MnS durch Erhitzen in H_2S. Grünes MnS braucht nur in H bei 105° getrocknet zu werden (Clermont und Guiot, A. ch. [5] **12**. 116). — 3. Weissglühen von $MnSO_4$, mit ca. 16 bis 17% Kohlepulver gemischt, im Kohletiegel (Döbereiner, Schw. **14**. 208; Berthier, A. ch. **39**. 252). — 4. Einwirkung einer Lsg. von Alkalisulfid auf die Lsg. eines Manganosalzes bei 187° (Sénarmont, A. ch. [3] **30**. 140). — 5. Schneider (P. A. **151**. 449) erhielt MnS kryst. durch Auslaugen einer Schmelze von 12 Thln. S, 1 Thl. H_2O-freiem $MnSO_4$ und 12 Thln. trockenem K_2CO_3 und Trocknen des Rückstandes in H. Auch amorphes MnS wird in H_2S, auf Weissglut gebracht, kryst. (Sidot, C. r. **66**. 1257; J. **1874**. 196). Künstlicher Alabandin entstand nach Baubigny (C. r. **104**. 1372), als eine freie Essigsäure, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4C_2H_3O_2$ enthaltende Lsg. von $Mn(C_2H_3O_2)_2$ mit H_2S ges. 5 Jahre hermetisch verschlossen stehen blieb, oder aus gefälltem MnS bei 100°.

Eigenschaften. Sidot's kryst. MnS bildet hexagonale gelbgrüne Prismen, sich optisch wie künstlicher Wurtzit verhaltend (J. **1866**. 4), das Schneider'sche MnS besteht aus dendritisch angeordneten Nädelchen, die selbst wieder aus regulären Octaëdern zusammengesetzt sind, und erscheint äusserlich als lebhaft grünes Krystallpulver. Sonst ist es je nach der Darstellungsart ein hell- oder dunkelgrünes, mitunter fast schwarzes Pulver; das aus Manganit gewonnene erscheint in grünen oder schwarzen Pseudomorphosen mit dem unveränderten Glanze des Manganits. Das aus $MnSO_4$ und C dargestellte MnS ist dunkelstahlgrau, schwach metallglänzend.

Das durch Entwässerung von gefälltem rothen MnS oder durch Glühen von Mn-Oxyden in H_2S gewonnene Produkt bräunt sich schon bei gewöhnlicher T. an der Luft, das anderweitig dargestellte ist in der Kälte weniger oxydabel. MnS liefert an der Luft geglüht Mn_3O_4.

Leicht oxydables MnS liefert mit Cl in der Hitze rasch $MnCl_2$ und S_2Cl_2, anderes wird von Cl nur wenig verändert. In H_2O-Dampf geglüht, entsteht Mn_3O_4 neben H und H_2S (Regnault, A. ch. 62. 381) $3MnS + 4H_2O = Mn_3O_4 + 3H_2S + H_2$; liefert beim Schmelzen mit PbO : Pb, MnO und SO_2 (Berthier, A. ch. 39. 252). In verd. Säuren löst es sich leicht unter H_2S-Entwickelung.

B. *Hydratisch.* a) Rothes Sulfür. $MnS.H_2O$ (annähernd vakuumtrocken). Bildung. 1. Durch Wechselwirkung von Mangansalzlsgn. mit Lsgn. von Alkalisulfiden und Alkalihydrosulfiden. Na_2S, NaSH, K_2S, KSH bilden ausschliesslich rothes, Schwefelammonium unter gewissen Umständen das nachfolgende grüne, hydratische MnS. Aus sehr verd. Lsgn. wird MnS nicht roth, sondern im ersten Augenblicke weiss gefällt (Wackenroder). Ueber die Vollständigkeit der Umsetzung von $MnSO_4$ mit Na_2S oder NaSH siehe Joulin (A. ch. [4] 30. 275), mit Schwefelammonium Fresenius (J. pr. 82. 265), Terreil (C. r. 45. 652), Classen (Fr. 8. 370). Farbloses oder gelbes Schwefelammonium allein fällt das Sulfid unvollständig, Gegenwart von Ammoniumsalzen, namentlich NH_4Cl, verzögert die Fällung, macht sie aber vollständig, freies NH_3 beeinträchtigt oder verhindert sie je nach seiner Menge. Das bei Gegenwart von Ammoniumsalzen fallende MnS ist schmutzigweiss, das bei Anwesenheit von NH_3 fallende gelb. H_2S fällt aus Lsg. von $Mn(C_2H_3O_2)_2$ wenig, aber auffallender Weise fast mennigrothes MnS, besonders im Lichte (Völker, A. 59. 35). Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure verhindern die Bildung von MnS je nach der Natur der Säure und des fällenden Sulfids mehr oder weniger vollständig (Spiller, Chem. Soc. Qu. J. 10. 110; How, Ch. N. 19. 137; Fresenius, Qual. Anal. 13. Aufl. 139). Darstellung siehe auch Bayer (J. pr. [2] 5. 443). Bildungswärme aus (Mn, S, xH_2O) 46400 cal., aus [$Mn(OH)_2$ .H_2S, aq] 10,700 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. 3. 271).

Eigenschaften. Im feuchten Zustande leicht zu S, Mn_2O_3 und wenig $MnSO_4$ oxydirbar, in vakuumtrockenem Zustande und gepresst pyrophorisch (Clermont und Guiot, C. r. 85. 73; vergl. Hofmann, J. 1866. 857), mit Ammoniumsalzlsgn. gekocht, widerstandsfähiger. Verändert sich, bei Luftabschluss auf 300° erh., nicht (Clermont und Guiot) und hinterlässt beim Glühen in NH_3, CO_2 oder für sich in einer Retorte H_2O-freies grünes Sulfid (Clermont und Guiot, A. ch. [5] 12., Berzelius). Wird zersetzt: wenig durch kochendes H_2O (Clermont und Guiot, C. r. 85. 404), leicht durch verd. Säuren, selbst Essigsäure, auch durch heisse Borsäurelsg. (Tissier, C. r. 45. 411), merklich schon in der Kälte durch feuchtes CO_2, durch letzteres unter heissem H_2O rasch (Wagner, J. 1870. 332). Setzt sich mit NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ und organischen Ammoniumsalzen um, z. B. nach $MnS + 4NH_4Cl = MnCl_2.2NH_4Cl + 2NH_3 + H_2S$, in der Kälte wenig, in der Hitze, und wenn die Reaktionsgase entweichen können, vollständig, in geschlossenen Gefässen unvollständig unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes (Clermont und Guiot l. c., bezüglich $(NH_4)_2SO_4$ auch Muck, Fr. [2] 5. 580). Ueber Löslichkeit in Schwefelammonium siehe Wackenroder. Einwirkung von SO_2 siehe Berthier, Gmelin (Gmelin-Kraut, 1881. II. 2. 480); Guerout (J. 1872. 176); Ein-

wirkung von KOH Muck, Wackenroder, Clermont und Guiot, von Natriumamalgam Clermont und Guiot, von NH_3 Muck (Fr. [2] 6. 6. B. 4. 449), von Salzen der Schwermetalle Anthon (J. pr. **10.** 353). Während die vakuumtrockene Substanz annähernd der Formel $MnS.H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist, scheint die bei 105° in H getrocknete Verbindung nach $2MnS.H_2O$ zusammengesetzt zu sein (Clermont und Guiot).

b) Grünes Sulfür, vakuumtrocken annähernd $3MnS.2H_2O$. Bildung. Entsteht aus dem rothen Sulfid bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelammonium in der Hitze (Fresenius, J. pr. 82. 268), namentlich wenn festes $MnCl_2$ oder MnC_2O_4 mit dem Reagens zusammengebracht wird. Bei überschüssigem Manganosalz oder bei Anwendung von Sulfiden oder Hydrosulfiden des K oder Na, ebenso aus $MnCO_3$ bildet es sich nicht, sondern bleibt das rothe Sulfid bestehen (Muck). Nach Clermont und Guiot liefert $MnCO_3$ mit überschüssigem $(NH_4)_2S$ beim Kochen, vollständig bei mehrstündigem Erhitzen unter Druck, grünes Sulfür. Die Gegenwart von Alkali- oder Ammoniumoxalat scheint der Bildung des grünen Sulfids förderlich (Muck, Clermont und Guiot, Classen, Fr. **16.** 319). Nach Meineke (Z. f. ang. Ch. **1.** 3) entsteht es leicht, wenn man ein Manganosalz bei Gegenwart von überschüssigem NH_3 mit $(NH_4)_2S$ in der Kochhitze fällt und einige Minuten weiterkocht. Der von Geuther (J. **1865.** 226) beobachtete der Umwandlung günstige Einfluss der niedrigen T. scheint nach Muck, Clermont und Guiot nicht zu bestehen. Bezüglich der Substanzen, welche die Umwandlung fördern, siehe des Näheren bei Muck, Clermont und Guiot. Ueber technische Darstellung siehe Clermont (Bl. [3] 5. 449).

Eigenschaften. Grüne, mikroskopische, vier- oder achtseitige Täfelchen, enthält vakuumtrocken eine der Formel $3MnS.2H_2O$ annähernd entsprechende Menge H_2O, die es bei 105° abgibt; immerhin leicht, wenn auch nicht in dem Maasse wie das rothe Sulfid, oxydabel; bleibt unverändert beim Gefrieren der Flüss., in der es suspendirt ist, beim Erhitzen mit wässerigem NH_3 oder H_2S; in Ammoniumsalzen schwieriger lösl. als rothes MnS, ebenso in Essigsäure, gegen Natriumamalgam unveränderlich (Muck, Clermont und Guiot). Die Meinung Muck's, die grüne Verbindung sei Manganoxysulfür, wurde von Clermont und Guiot widerlegt. Verwendung als Farbstoff (Clermont und Guiot, Bl. [3] 5. 480).

$3MnS.K_2S$ entsteht nach Völker bei anfangs gelindem Erhitzen und späterem Glühen unter Luftabschluss einer Mischung von 1 Thl. $MnSO_4$, 0,3 Thln. Kienruss, 3 Thln. S und 3 Thln. K_2CO_3 und bleibt nach Auslaugen der Schmelze in dunkelrothen, glimmerartigen Blättchen zurück.

$3MnS.Na_2S$ wurde von Völker ebenso dargestellt.

$2MnS.Na_2S$ erhielt Schneider (J. pr. [2] 9. 209; **10.** 55) durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. kryst. $MnSO_4$ mit 6 Thln. S und 6 Thln. Na_2CO_3 und Auslaugen der Schmelze mit luftfreiem H_2O in fleischfarbigen glänzenden, leicht oxydablen Kryställchen. Die analoge K-Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Mn_3S_4 wurde, verunreinigt mit Fe_4S_3 und CaS, beim Weissglühen von Rhodanit, $MnSiO_3$, im Dampfe von CS_2 erhalten. Es ist halbmetallisch, zersetzt H_2O in der Kälte langsam, in der Siedhitze lebhaft unter Bildung von H_2S und eines Hydroxydes. Schwache Säuren zersetzen das Sulfid schon in der Kälte, die so entstandenen Lsgn. geben mit Schwefelalkali einen schwarzgrünen Niederschlag (Gautier und Hallopeau, C. r. **108**. 806).

Mangandisulfid MnS_2, kommt als Hauerit in regulären Octaëdern mit SG. 3,463 vor; entsteht als amorphes, ziegelrothes Pulver beim Erhitzen von $MnSO_4$ mit Kaliumpolysulfid im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170° (Sénarmont, J. pr. **51**. 385).

Manganoxysulfür Mn_2OS, hellgrünes Pulver, durch Glühen von $MnSO_4$ in H (Arfvedson) oder CO (Stammer, P. A. **82**. 136; J. **1851**. 308) erhalten, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Mn_3O_4, löst sich in Säuren unter Entwickelung von H_2S.

Manganothiosulfat, MnS_2O_3, wenig bekannt und nur in leicht zersetzlicher Lsg. Sie entsteht beim Behandeln von in H_2O suspendirtem, rothem, gefälltem MnS mit SO_2 (Rammelsberg, P. A. **56**. 305) oder aus den Lsgn. von BaS_2O_3 und $MnSO_4$. Zersetzt sich an der Luft beim Verdunsten vollständig zu S und $MnSO_4$.

Natriummanganothiosulfat, $2Na_2S_2O_3.MnS_2O_3 + 16H_2O$, fällt aus den konz. Lsgn. der beiden Salze durch Alk. und Ae. in kleinen stahlblauen Krystallen, an der Luft sich leicht unter Bildung von MnS zersetzend (Jochum, Ch. C. **1885**. 642).

Manganosulfit $MnSO_3 + aq$, entsteht durch Einleiten von SO_2 in H_2O, welches $MnCO_3$ suspendirt enthält, und Kochen bis zur Ausscheidung des Salzes (John, Berthier, A. ch. [2] **7**. 78) oder Stehenlassen der gekochten Lsg. in geschlossenen Gefässen, bis das Salz sich ausscheidet (Muspratt, A. **50**. 280). Rammelsberg (P. A. **67**. 245) erhält es durch Vermischen der Lsgn. von $Mn(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2SO_3 als röthlichweisses, krystallinisch-körniges Pulver. Wlösl. in H_2O, llösl. in wässeriger SO_2, unlösl. in Alk. und in Ae., durch Säuren leicht zersetzlich, luftbeständig. Enthält 2 (John, Berthier, Muspratt) oder 5 Mol. H_2O (Rammelsberg), nach Gorgeu (C. r. **96**. 341) $3H_2O$, wenn bei gewöhnlicher T. aus überschüssiger H_2SO_3 kryst. Dann bildet es schiefrhombische Prismen. Bei 100° kryst., enthält es 1 Mol. H_2O. Löst sich in 10000 Thln. kaltem, 5000 Thln. heissem H_2O (Gorgeu).

$K_2SO_3.MnSO_3$, kryst. in hexagonalen Tafeln beim Verdunsten einer Lsg. von $MnSO_3$ in $KHSO_3$-Lsg. neben NaOH (Gorgeu, C. r. **96**. 376).

$K_2SO_3.2MnSO_3$, scheidet sich aus der Mutterlauge der vorhergehenden Verbindung aus (Gorgeu l. c.).

$Na_2SO_3.MnSO_3 + H_2O$ entsteht beim Eingiessen einer 20%igen Lsg. von $MnCl_2$ in eine kalt ges., auf 80° erwärmte Lsg. von Na_2SO_3, die etwas $NaHSO_3$ enthält, in monoklinen Prismen.

$Na_2SO_3.4MnSO_3$ entsteht, wenn die ges. Lsg. von Na_2SO_3 zuvor mit ihrem halben Vol. H_2O versetzt wurde. Die Kryst. müssen möglichst rasch — noch warm — der Einwirkung der Mutterlauge entzogen werden.

$(NH_4)_2SO_3.MnSO_3$, perlmutterglänzende hexagonale Tafeln, darzustellen wie das analoge K-Salz, oder durch Erhitzen der gemischten, mit SO_2 ges. Lsgn. der beiden Salze auf dem Wasserbade (Berglund, Bl. [2] **21**. 213).

Manganodithionat $Mn_2S_2O_6 + 6H_2O$, rosafarbige, trikline Kryst. (Marignac) vom SG. 1,757 (Topsoë), entsteht durch Einleiten von SO_2 in H_2O, welches Braunstein suspendirt enthält (Gay-Lussac und Welter, Berzelius, Delffs, Z. **1860**. 81) und Trennung vom gleichzeitig entstandenen $MnSO_4$ durch Kryst. oder durch Zusatz von dem Sulfate äquivalenten Mengen $Ba(OH)_2$. Auch durch doppelte Umsetzung zwischen BaS_2O_6 und $MnSO_4$. Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. entsteht **$MnS_2O_6 + 3H_2O$**, rhombisch (Kraut, A. **118**. 98). Bildungswärme $(Mn, O_2, 2SO_2, 6H_2O)$ 188600 cal., Lösungswärme —1930 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. 271). Der Reaktion $(Mn(OH)_2, H_2S_2O_6, aq)$ entspricht die Wärmetönung 22780 cal.

Manganosulfat $MnSO_4$; MG. 150,62; enthält H_2O-frei in 100 Thln. 42,38 O, 21,23 S, 36,38 Mn.

Darstellung. 1. Mit HNO_3 gereinigter Braunstein wird mit gleichem Gewichte konz. H_2SO_4 erh. und nach beendigter Einwirkung noch 1 Stunde geglüht, um gebildetes Ferrisulfat und Kupfervitriol in unlösl. basisches Salz bezw. Oxyd überzuführen. Die aus dem Glührückstande bereitete wässerige Lsg. enthält nach dem Filtriren annähernd reines $MnSO_4$. Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Fe, Co und Cu wird $MnCO_3$ eingetragen und in die kochende Flüss. H_2S eingeleitet. So fallen $Fe_2(OH)_6$, CoS, CuS heraus (Muck, Z. **1869**. 626; J. **1869**. 895). — 2. Brunner (P. A. **101**. 264; J. **1857**. 201) stellt durch Glühen von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. S und 1 Thl. Holzkohle MnS dar, das durch verd. H_2SO_4 in noch unreines $MnSO_4$ übergeführt wird; hierauf Oxydation mit HNO_3, Trockendampfen, schwaches Glühen, Auslaugen, mehrtägiges Stehenlassen mit $CaCO_3$, Filtr., Trennung des $MnSO_4$ von $CaSO_4$ durch Kryst. — 3. 1 Thl. Braunstein wird nach Fischer mit 4, nach Klauer mit 5 Thln. $FeSO_4$ geglüht und mit H_2O ausgelaugt (Gmelin, 5. Aufl. II. 640). — 4. Englisches Verfahren zur Darstellung von Fe-freiem Salze: Glühen von Braunstein mit 0,1 Thl. Steinkohlenpulver in Leuchtgasretorten, Lsg. des gebildeten MnO in verd. H_2SO_4, Trockendampfen, Glühen, Extrahiren des reinen $MnSO_4$ (Michaelis, 1889. IV. 500). — 5. Technische Darstellung aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Zinkblende siehe Ch. C. **1887**. 28.

Das H_2O-freie Salz hinterbleibt nach dem Erhitzen des H_2O-haltigen $MnSO_4$ auf 280° (Thorpe und Watts, Soc. **1880**. 113), weiss, zerreiblich, bitterlich, metallisch schmeckend. SG. 3,282 (Thorpe und Watts), 2,954 bis 2,975 bei 4° (Schröder), 3,246 (Pettersson). Bei schwachem Glühen beständig, hinterlässt es bei stärkerem Mn_3O_4, mit S geglüht MnS (Violi, B. **1877**. 293), mit Kohle geglüht MnS und Mn_3O_4. Vergl. auch bei MnS und Mn_2OS. Bildungswärme aus (Mn, O_2, SO_2) 178790 cal. Lösungswärme +13790 cal. (Thomsen).

$MnSO_4 + H_2O$ kommt als Szmikit mit SG. 3,15 (Schröckinger, Min. Mitth. **1877**. 115; J. **1877**. 1295) vor. Entsteht aus $MnSO_4 + 5H_2O$ bei 150° (Pettersson, Nova Acta R. Soc. Ups. 1879), bei 194 bis 210° (Graham, Phil. Mag. 6. 420), bei 100° (Thorpe) oder scheidet sich bei raschem Einkochen einer $MnSO_4$-Lsg. — ob sauer oder neutral — als schwach röthlichgelbes Pulver aus (Kühn und Ohlmann, Schw. **61**. 239, Graham). SG. 2,845 (Thorpe und Watts), 2,893

(Pettersson), 3,21 (Playfair). Bildungswärme (Mn, O_2, SO_2, H_2O) = 184760 cal., ($MnSO_4$, H_2O) = 5970; Lösungswärme = 7820 cal. (Thomsen).

$MnSO_4 + 2H_2O$ entsteht beim Schmelzen von $MnSO_4 + 7H_2O$ (Brandes, P. A. 20. 556) oder beim Kochen desselben mit absolutem Alk. (Thorpe und Watts). SG. 2,526 (Thorpe und Watts). Lösungswärme 6200 cal. (Thomsen, J. **1878**. 88).

$MnSO_4 + 3H_2O$ entsteht aus $MnSO_4$ durch Aufnahme von H_2O an der Luft (Brandes) oder aus $MnSO_4$-Lsg. unterhalb der Kochhitze (Graham) oder neben **$MnSO_4 + 4H_2O$** beim Kryst. der Lsg. zwischen 20 und 30° (Regnault, A. ch. 76. 200), 30 bis 40° (Marignac). Bildet weisse, undurchsichtige Rinden vom SG. 2,356 (Thorpe und Watts). Lösungswärme 4200 cal. (Thomsen l. c.).

$MnSO_4 + 4H_2O$. Grosse, blassrothe, durchsichtige, nach Wyrouboff (Ch. C. **1890**. I. 375) mit $MgSO_4 + 4H_2O$ isomorphe, monokline (Marignac, J. **1855**. 380) Säulen, die an der Luft langsam verwittern (siehe Mulder, Scheik. Verhand. III. 3, Rotterdam 1864. 135), gibt erst bei 241° das H_2O vollständig ab, nichts an kalten Alk. und Ae., 1 Mol. H_2O an kochenden Alk. (Brandes, P. A. 20. 556). Verwandelt sich beim Erhitzen unter schwachem Knistern in ein weisses Pulver. Lösungswärme 2240 cal. (Thomsen, J. **1873**. 67; **1878**. 88).

$MnSO_4 + 5H_2O$ kryst. aus der Lsg. zwischen 7 und 20° (Regnault, A. ch. 76. 200), 15 und 20° (Marignac, Recherches 39), entsteht aus $MnSO_4 + 7H_2O$ bei Behandlung mit kaltem absolutem Alk. (Brandes) und fällt aus einer ges. Lsg. von $MnSO_4$ durch Alk. als ein bald kryst. Syrup heraus (E. Classen, Pharm. Rundsch. 5. 35). Trikline Nadeln oder Blätter (Marignac, Mitscherlich, Regnault). Bildungswärme (Mn, O_2, SO_2, $5H_2O$) 192540 cal., Lösungswärme 40 cal. (Thomsen, thermoch. Unters. 271).

$MnSO_4 + 7H_2O$, natürlich als Mallardit, monoklin (Carnot, C. r. **88**. 1268), kryst. aus der Lsg. bei —4 bis +6° (Brandes, Regnault) in blassrothen, dem $FeSO_4$ ähnlichen, bei 19° schmelzenden und sich dabei in $MnSO_4 + H_2O$ umwandelnden Kryst. Verwittert bei 12,5 bis 15° unter Verlust von 18,6% H_2O zu einer undurchsichtigen Masse. Gibt an kalten absoluten Alk. 2, an kochenden 4 Mol. H_2O ab (Brandes).

100 Thle. lösen bei Anwendung von $MnSO_4 + 4H_2O$:

bei T.° . .	0	5	10	20	25	30	35	40	45
Thle. $MnSO_4$	55,4	58,2	63,8	66,3	68,5	70,4	71,9	73,1	74
bei T.° . .	50	54	63,5	64	85	90	95	100	
Thle. $MnSO_4$	74,8	75,3	61,3	61,5	61,3	60,3	57,9	52,9	

Demnach ist ein Maximum der Löslichkeit bei 54° vorhanden. Beim Kochpunkte der ges. Lsg. d. i. 102 bis 102,9° sind in je 100 Thln. H_2O 47,1 bis 47,7 Thle. $MnSO_4$ gelöst (Mulder, Scheik. Verhand. III. 3. Rotterdam 1864. 135). Brandes fand zur Lsg. von 1 Thl. $MnSO_4$ erforderlich:

bei T.° .	6,25	10	18,75	37,5	75	101
Thle. H_2O	0,883	0,79	0,82	0,67	0,69	1,079

1 Thl. des H_2O-freien Salzes löst sich bei 6,25° in 1,78 Thln. H_2O zu einer syrupösen Lsg. Die ges. Lsg. scheidet während des

Kochens, bei 102,1°, Krusten ab, die sich in der Kälte wieder lösen (Brandes). $MnSO_4$ ist unlösl. in absolutem und lösl. in 500 Thln. 55%igem Alk. (Brandes, vergl. Schiff, A. **118**. 365). Bezüglich Löslichkeit des $MnSO_4$ vergl. auch v. Hauer (J. **1868**. 36), bezüglich SG. der Lsgn. Gerlach (J. **1866**. 129), Favre und Silbermann (J. **1874**. 93); Diffusion der Lsgn. Marignac (J. **1874**. 40); Gefrierpunktsdepression Rüdorff (J. **1871**. 35), thermoelektrische Daten Gore (J. **1878**. 135), Elektrolyse von Mangansulfatlsgn. Berthelot (C. r. **93**. 757). Spez. Wärme der Lsgn. Pagliani (P. A. Beibl. **6**. 16), Dissociationsspannung Müller-Erzbach (P. A. [2] **26**. 409), Elektromagnetisches Drehungsvermögen Quincke (P. A. [2] **24**. 606), Fluorescenz Lecoq de Boisbaudran (C. r. **105**. 45, 206).

Manganosulfat kryst. mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe (Mg, Zn, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Cu}$) in wechselnden Verhältnissen, in verschiedenen Krystallformen, mit verschiedenem H_2O-Gehalte zusammen. Siehe hierüber Rammelsberg (P. A. **91**. 321) und Vohl (A. **94**. 73). Mit den Alkalisulfaten bildet es Doppelsalze vom Typus $MnSO_4.\overset{I}{M}_2SO_4 + 4H_2O$ und $MnSO_4.\overset{I}{M}_2SO_4 + 6H_2O$. Sie entstehen beim Kryst. der gemischten Lsgn. (siehe weiter unten und Mitscherlich, auch Marignac, J. **1856**. 381). Ueber doppeltgepaarte, Mn enthaltende Doppelsulfate der Metalle der Magnesium- und Alkaligruppe siehe Vohl (A. **94**. 57) und weiter unten.

Saures Manganosulfat, $Mn(HSO_4)_2$, kryst. nach Schulz-Sellac (Dissert. Berlin 1868) aus der Lsg. des $MnSO_4$ in kochender konz. H_2SO_4 bei beginnender Abkühlung in asbestartigen, unschmelzbaren Prismen. Bei Anwendung von H_2SO_4 vom SG. 1,6 kryst. $Mn(HSO_4)_2 + H_2O$ in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern und beim Erkalten der Mutterlauge des H_2O-haltigen Salzes unter 100°

Uebersaures Manganosulfat $Mn(HSO_4)_2 + 2H_2SO_4$ in kleinen Krystallblättern.

Basisches Manganosulfat $3MnO.2SO_3.3H_2O$ (vielleicht HO—Mn—SO_4—Mn—SO_4—Mn—OH + $2H_2O$), rhombisch, entsteht beim Eingiessen von 3- bis 5%iger Alkalilauge in einen grossen Ueberschuss einer Lsg. von $MnSO_4$ und fortgesetztes Kochen bis zur Umwandlung des voluminösen weissen Niederschlages in ein rosenrothes Krystallpulver. Vereinigt sich mit Alkalisulfaten zu Doppelsalzen: $\mathbf{3MnO.2SO_3.K_2SO_4 + 3H_2O}$, $\mathbf{3MnO.2SO_3.(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O}$, $\mathbf{3MnO.2SO_3.Na_2SO_4 + 3H_2O}$ (Gorgeu, C. r. **94**. 1425).

Manganosulfatammoniak $MnSO_4NH_3$ siehe bei Mangan und Stickstoff.

$\mathbf{K_2SO_4.MnSO_4 + 2H_2O}$, trikline, blassrothe, glänzende, luftbeständige Kryställchen, aus den gemischten Lsgn. der beiden Salze bei 40° sich ausscheidend (Marignac, A. Min. [5] 9. 15). Lösungswärme —2914 cal. (Thomsen, J. **1878**. 88). Bei 0° oder gewöhnlicher T. scheidet sich $\mathbf{K_2SO_4.MnSO_4 + 4H_2O}$ in blassrothen, monoklinen, rechtwinkeligen Tafeln vom SG. 2,13 aus. Bildungswärme aus (K_2MnSO_4, $4H_2O$) 12820 cal.; Lösungswärme —6430 cal. (Thomsen). SG. des in der Hitze entwässerten, aber nichtgeschmolzenen Salzes 2,954, des geschmolzen gewesenen 3,031 (Schröder). Bildungswärme von $K_2Mn(SO_4)_2$ aus ($MnSO_4$, K_2SO_4) 990 cal.; Lösungswärme +6380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters.

3. 271). Das von Mitscherlich beschriebene Salz $K_2SO_4.MnSO_4 + 6H_2O$ ist nach Marignac nicht erhältlich. Im Uebrigen vergl. Mulder (Scheik. Verhandl. **1864**. 181); Sénarmont (A. ch. [3] **33**. 391); Thomson (J. pr. [2] **18**. 1); Pierre (A. ch. [3] **16**. 239).

$Na_2SO_4.MnSO_4 + 2H_2O$, wahrscheinlich triklin (Marignac l. c.), blassgelbe, schiefe, rhombische Säulen (Geiger, Mag. Pharm. **11**. 27) und **$Na_2SO_4.MnSO_4 + 4H_2O$**, hellrothe, monokline Tafeln, wurden wie die analogen K-Doppelsulfate erhalten (Marignac, Geiger).

$(NH_4)_2SO_4.MnSO_4 + 6H_2O$, aus der gemischten Lsg. der Komponenten bei gewöhnlicher T. ausgeschieden, blassrosenrothe, monokline Kryst., isomorph mit der analogen Mg-, und Zn-Verbindung (John, Vogel, J. pr. **1**. 195; Mitscherlich, Murmann und Rotter, A. W. **34**. 148; Rammelsberg, Handb. 240).

$MgSO_4.2MnSO_4 + 15H_2O$, natürlich als Fauserit vorkommend. SG. 1,888, orthorhombisch (Mollner, Berg- u. Hüttenm. Z. **24**. 301).

$2K_2SO_4.ZnSO_4.MnSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

$2[(NH_4)_2SO_4].ZnSO_4.MnSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

$MgSO_4.MnSO_4 + 21H_2O$ (Vohl, A. **99**. 124), bildet mit K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ Tripeldoppelsalze mit 18 Mol. H_2O.

$5CuSO_4.2MnSO_4 + 35H_2O$, $2CuSO_4.3MnSO_4 + 25H_2O$ (Schäuffele, J. **1852**. 340; vergl. auch Rammelsberg, P. A. **91**. 321; Weltzien, J. **1854**. 15; A. **91**. 293).

$2KSO_4.CuSO_4.MnSO_4 + 12H_2O$ (Vohl, A. **94**. 60).

$2(NH_4)_2SO_4.CuSO_4.MnSO_4 + 12H_2O$, rhombische Tafeln und Säulen (Vohl).

$3K_2SO_4.MgSO_4.CuSO_4.MnSO_4 + 18H_2O$ (Vohl).

$(NH_4)_2SO_4.MgSO_4.CuSO_4.MnSO_4 + 18H_2O$ (Vohl).

Manganomanganisulfat, $Mn_3(SO_4)_4 + 9H_2O$, erhielt Frémy (C. r. **82**. 475, 1231; J. **1876**. 248) beim Zusammenbringen einer konz Lsg. von $MnSO_4$ mit überschüssiger Lsg. von Manganhyperoxydsulfat (siehe weiter unten) in hexagonalen Tafeln. Löst sich in schwach verd. H_2SO_4 rosenroth. Zerfliesslich, durch Wärme, H_2O und organische Substanzen zersetzlich.

Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ entsteht, wenn MnO_2 mit konz. H_2SO_4 aufs Feinste zum dünnen Brei zerrieben und allmählich auf 138^0 erh. wird, bis die Masse tief dunkelgrün und nach vorübergehender Verdickung (und Entwickelung von O) wieder dünnflüss. geworden ist. Man entfernt nun aus dem noch heissen Reaktionsprodukte die H_2SO_4 vermittelst poröser Thonplatten, rührt den krümeligen Rückstand 6 bis 8mal in der erwärmten Reibschale mit HNO_3 an und entfernt diese jedesmal mittelst poröser Thonteller. Schliesslich trocknet man rasch bei 130^0. Die Operationen müssen bei der sehr grossen Zerfliesslichkeit der Verbindung sehr rasch durchgeführt und das Produkt vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt aufbewahrt werden. In gleicher Weise ist die Verbindung auch aus $Mn_2O_2(OH)_2$ darstellbar (Carius, A. **98**. 53). Franke (J. pr. [2] **36**. 451) gewinnt dasselbe Salz durch Erhitzen von 8 g $KMnO_4$ mit 100 g konz. H_2SO_4 bis zur Zersetzung der intermediär entstandenen Verbindung $Mn(SO_4)_3.H_2SO_4$. Franke drückt die Konstitution der Verbindung durch $\overset{II}{Mn}{<}{}^{SO_4}_{SO_4}{>}\overset{VI}{Mn}SO_4$ aus. Dunkelgrünes, amorphes, noch bei 160^0 beständiges Pulver. Bei hoher T. tritt allmählich, beim Glühen

leicht Zerfall in $MnSO_4$, O und SO_3 ein. Zerfliesst an der Luft sehr bald zu einem zähen, klaren, violetten Liquidum, das sehr bald $Mn_2O_2(OH)_2$ ausscheidet. Grössere Massen werden, ohne violett zu zerfliessen, schwarz und bröckelig, dann braun. H_2O und verd. Säuren erwärmen sich stark mit dem Salze, färben es dunkelbraun und zersetzen es, besonders rasch in der Wärme zu H_2SO_4 und $Mn_2O_2(OH)_2$. Durch schwach wässerige H_2SO_4 wird ein basisches Manganisulfat als rothbraunes Pulver abgeschieden. In kalter konz. H_2SO_4 wlösl. mit blassvioletter Farbe, in kalter konz. HNO_3 unlösl., in kalter rauchender HCl zur braunen, Cl entwickelnden Flüss. lösl. Entwickelt, mit konz. H_2SO_4 stark erh., O und bildet dabei $MnSO_4$. Wirkt auf organische Substanzen oxydirend, in der Wärme heftig, bei raschem Erhitzen explosionsartig unter Erglühen (Carius, A. 98. 53).

Manganalaunsäure $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$ (nach Franke $Mn{<}^{SO_4}_{SO_4}{>}MnSO_4 . H_2SO_4 + 4H_2O$ oder $Mn{<}^{SO_4}_{SO_4}{>}Mn{>}^{SO_4H}_{SO_4H} + 4H_2O$). In 100 ccm konz. H_2SO_4 werden unter Umschwenken 8 g $KMnO_4$ eingetragen und allmählich auf 100° erwärmt; nach dem Erkalten giesst man die grüne Flüss. vom ausgeschiedenen rothbraunen Krystallbrei ab, entfernt die H_2SO_4 durch Absaugen und Waschen mit Alk. und Ae. und trocknet. Zerfällt beim Erhitzen in grünes $Mn_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 und H_2O, liefert mit Na_2CO_3 braunes kryst. $Mn_2O_3 . H_2O$ (nach Franke $Mn{<}^{O}_{O}{>}Mn{<}^{OH}_{OH}$ d. i. das Manganosalz der (ortho-)manganigen Säure $Mn(OH)_4$ (Franke, J. pr. [2] 36. 451).

$Mn_2(SO_4)_3 . K_2SO_4$, erhält Franke (J. pr. [2] 36. 461), indem er zu der schwach grün gefärbten konz. H_2SO_4, aus welcher sich die Verbindung $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4H_2O$ ausgeschieden hat, noch etwas H_2O hinzufügt und nach Zusatz von 8 g $KMnO_4$ erwärmt, bis sich unter Entwickelung von O das rothbraune Salz kryst. abscheidet. Es verhält sich im Allgemeinen wie $Mn_2(SO_4)_3$.

Kaliummanganalaun $K_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ entsteht beim Abdampfen einer gemischten Lsg. von Manganomanganisulfat und K_2SO_4 in gelinder Wärme bis zur Syrupkonsistenz und scheidet sich beim Erkalten in dunkelvioletten Octaëdern aus. Durch H_2O zersetzlich (Mitscherlich).

Ammoniummanganalaun $(NH_4)_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ wird in dunkelrothen Krystallen erhalten, wenn man einer Lsg. von MnO_2 in heisser konz. H_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$ zusetzt. Kryst. nur aus sehr saurer Lsg. H_2O scheidet $Mn_2O_2(OH)_2$ aus (Mitscherlich).

$2Al_2(SO_4)_3 . Mn_2(SO_4)_3$ entsteht, wenn die Lsg. entsprechender Mengen der beiden Sulfate in möglichst wenig H_2O auf 250° erh. und in kleinen Portionen eine Mischung von gleichen Vol. konz. H_2SO_4 und HNO_3 eingetragen wird. Unter diesen Umständen oxydirt sich das $MnSO_4$ höher, die ursprünglich farblose Lsg. wird violett und scheidet einen schön blauen, in H_2O unlösl. Niederschlag des Doppelsulfats aus (Starck, C. r. 86. 1349).

„**Basischschwefelsaures Manganhyperoxyd**“ $MnO_2 . SO_3$, ein schwarzer Niederschlag, der entsteht, wenn die Lsg. des nachfolgenden sauren Manganhyperoxydsulfats in konz. H_2SO_4 längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt oder besser mit K_2SO_4 ges. wird (Frémy, C. r. 82. 75).

„**Saures Manganhyperoxydsulfat**". 1 Thl. $KMnO_4$ wird mit einem Gemenge von 5 Thln. konz. H_2SO_4 und 1,5 H_2O zusammengebracht und die sich ausscheidende ölige $HMnO_4$ während mehrerer Tage der freiwilligen Zersetzung überlassen. Nach Beendigung der O-Entwickelung soll nach Frémy die tief gelb gefärbte Flüss. die obgenannte Verbindung enthalten. Eine gleiche Lsg. entsteht durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf $MnO_2 . H_2O$, jedoch weniger leicht (Frémy l. c.).

$2Mn_5(SO_4)_8 . 5K_2SO_4$, vielleicht $3Mn(SO_4)_2 . 2MnSO_4 . 5K_2SO_4$, nach Franke (J. pr. [2] 36. 171) $Mn<^{SO_4}_{SO_4}>Mn<^{SO_4}_{SO_4}>Mn<^{SO_4}_{SO_4}>Mn<^{SO_4}_{SO_4}>Mn . 5K_2SO_4$, entsteht unter Bildung von O und MnO_3, wenn man $KMnO_4$ in kleinen Antheilen in warme, etwas H_2O enthaltende H_2SO_4 einträgt, so lange sich noch etwas löst, erwärmt, von der kryst., bordeauxrothen Ausscheidung abgiesst, diese mit Alk., dann mit Ae. wäscht und auf dem Sandbade in mässiger Wärme trocknet. Lösl. in verd. H_2SO_4 mit brauner, in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe, zersetzt sich mit viel H_2O vorerst zu Mn_5O_8 ($= 3MnO_2 . 2MnO$) und H_2SO_4. Bei längerem Stehen mit dem H_2SO_4 enthaltenden H_2O entstehen 2 Mol. $MnSO_4$ und 3 Mol. $MnO_2 . H_2O$ (siehe auch Mn_5O_8).

Mangan und Stickstoff.

Manganonitrit in fester Form nicht darstellbar, weil die Lsg. $Mn_2O_2(OH)_2$ ausscheidet (Lang, J. **1862**. 99); wird von Mitscherlich als ein zerfliessliches Salz beschrieben.

Manganonitrat entsteht aus $MnCO_3$ und HNO_3, aus MnO_2 und HNO_3 nur bei Gegenwart einer reduzirenden Substanz oder im Sonnenlichte (John, Scheele), aus MnO_2 und NH_4NO_3 bei ca. 200° (siehe MnO_2), aus Mn und HNO_3. Kryst. aus HNO_3 farblos, monoklin als $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$ (Hannay, Soc. **1878**; Millon, C. r. **14**. 905) in weissen längsgestreiften Nadeln vom S 25,8° (Ordway, Sill. [2] **27**. 14; J. **1859**. 114, vergl. Lührs, Gmelin-Kraut **1881**. II. 2. 501), SG. bei 21° 1,8199 (Ordway). Bildungswärme aus (Mn, O_2, $2NO_2$, $6H_2O$) 157700 cal., Lösungswärme — 6150 cal. (Thomsen, Therm. Unters. 3. 271). Bildungswärme von $Mn(NO_3)_2$ in wässeriger Lsg. aus [$Mn(OH)_2$, $3HNO_3$ aq] 22950 cal. (Thomsen). Die geschmolzenen Kryst. sieden bei 129,5° unter allmählicher Ausscheidung von MnO_2. Llösl. in H_2O und Alk. Gefrierpunktsdepression = 0,116 für 1 g Subst. in 100 g H_2O, proportional dem Gehalte der Lsg., wenn im Salze 12 Mol. H_2O angenommen werden (Rüdorff). SG. der Lsg. siehe bei Oudemans (Fr. 7. 419; J. **1868**. 29). Die Lsg. scheidet schon auf dem Wasserbade und bei gewöhnlicher T. im Sonnenlichte MnO_2 aus (Lührs l. c.). Zersetzung mit HCl siehe bei Thomas (Soc. **1878**. 367). Schultz-Sellack (Z. **1870**. 646; J. **1870**. 334) erhielt **$Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$** in Form von Krystallschuppen aus der Lsg. in konz. HNO_3 im Vakuum. Ditte (B. **12**. 2270) erhielt durch Eindampfen der Lsg. in starker HNO_3 ein Salz mit gleichem H_2O-Gehalt und beim Lösen des stark erh. Salzes in heisser konz. HNO_3 bis zur Sättigung nach dem Erkalten **$Mn(NO_3)_2 + H_2O$**.

Basisches Manganonitrat. $2MnO.N_2O_5 + 3H_2O$, Gorgeu (C. r. **94.** 1425).

Manganinitrat, nicht erhältlich aus $Mn_2O_2(OH)_2$ und HNO_3, $Mn_2(SO_4)_3$ und $Ba(NO_3)_2$, Mn_2Cl_6 und $AgNO_3$ (Barfoed, Gmelin-Kraut, **1881.** II. 2. 502).

Manganoamidosulfonat $Mn(SO_3NH_2)_2 + 3H_2O$, rosenrothe Krystallmasse in H_2O sehr llösl. (Berglund, Bl. [2] 29. 425) aus Ba $(SO_3NH_2)_2$ und $MnSO_4$.

Manganosulfatammoniak $MnSO_4.NH_3$, aus H_2O-freiem $MnSO_4$ durch Sättigung mit NH_3; weisses Pulver, bei längerem Aufbewahren bräunlich, dunstet NH_3 an der Luft ab, zerfällt beim Glühen in $MnSO_4$ und NH_3. Gibt mit H_2O $Mn(OH)_2$ (Rose, P. A. **20.** 148).

Mangan und Phosphor.

Phosphormangan Mn_6P_2, aus Mn und P bei beginnender Rothglut unter Feuererscheinung. SG. 4,94, unlösl. in HCl, llösl. in HNO_3 (Schrötter, A. W. 1849, **1.** 305). Ein anderes (?) Phosphormangan als schwarzes metallglänzendes Pulver, in HCl unlösl., erhielt Rose (P. A. **24.** 335) aus $MnCl_2$ nnd PH_3 in der Wärme. — Von nicht konstanter Zusammensetzung wird Phosphormangan erhalten durch Schmelzen von 10 Thln. geglühten $Mn_3(PO_4)_2$, 3 Thln. Kienruss und 2 Thln. Borax im Kohletiegel bei Gusseisenschmelzhitze oder von 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarz und 3 Thln. Kienruss bei gleicher T., in letzterem Falle als spröder, kryst. Regulus von Gusseisenfarbe und SG. 5,95 mit 82% Mn und 18% P, unzweifelhaft ein Gemenge, vielleicht von Mn_3P_2 und Mn_7P_2, dessen einer Bestandtheil durch HCl unter Bildung von PH_3 gelöst wird, während Mn_7P_2 (?) ungelöst bleibt (Merkel und Wöhler, A. **86.** 371). Struve (J. pr. **79.** 321) gewann ein dem grauen Gusseisen ähnliches, sehr sprödes, an der Luft unveränderliches Produkt, anscheinend ein Gemenge von Mn_3P_2 und Mn_4P_2, durch Glühen von Manganopyrophosphat im mit Zuckerkohle gefütterten Tiegel im Gebläseofen. Struve's Produkt löst sich leicht unter Feuererscheinung in HNO_3, nur zum Theile in HCl und H_2SO_4, leicht in $J + H_2O$. Bezüglich anderer Darstellungen vergl. Pelletier, sowie Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] **9.** 60, 65, 69).

Manganohypophosphit, als amorphe Salzmasse aus $Ca(H_2PO_2)_2$ und Manganoxalat von H. Rose (P. A. **12.** 87), als rosenrothe, luftbeständige, glänzende Skalenoëder von der Zusammensetzung $Mn(H_2PO_2)_2 + H_2O$ aus $Ba(H_2PO_2)_2$ und $MnSO_4$ von Wurtz (A. ch. [3] **16.** 195) erhalten. Nach Rammelsberg, Darstellung wie Wurtz, anscheinend monokline Säulen (A. B. **1872.** 436).

Manganophosphit $2MnHPO_3 + H_2O$, durch Fällung von $(NH_4)_2HPO_3$ mit einem Manganosalz erhalten (Rose P. A. 9. 33, 224; Rammelsberg, P. A. **131.** 376). Röthlichweisses, lockeres Pulver, wird bei 200^0 H_2O-frei. Das trockene Salz zersetzt sich, in einer Retorte geglüht, nach: $7MnHPO_3 = 3Mn_2P_2O_7 + MnP + 7H$ (Rose, Rammelsberg).

Neutrale Manganoorthophosphate. $\mathbf{Mn_3(PO_4)_2}$ entsteht beim Glühen eines der H_2O-haltigen Orthophosphate und nach Struve bei andauerndem Weissglühen von $Mn_2P_2O_7$ in trockenem H: $3\,Mn_2P_2O_7 = 2Mn_3(PO_4)_2 + P_2O_5$ (J. **1860**. 73).

$\mathbf{Mn_3(PO_4)_2 + H_2O}$, aus $Mn_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ durch Erhitzen mit H_2O auf 250° (Debray, A. ch. [3] **61**. 434; J. **1860**. 72).

$\mathbf{Mn_3(PO_4)_2 + 3H_2O}$, natürlich als Reddingit, rhombisch. Entsteht beim Kochen von $MnCO_3$ mit überschüssiger H_3PO_4 in kleinen glänzenden Krystallkörnern, auch beim Erhitzen von $MnHPO_4 + 3\,H_2O$ mit H_2O auf 100 bis 140° (Debray, widersprochen von Erlenmeyer und Heinrich, siehe weiter unten).

$\mathbf{Mn_3(PO_4)_2 + 3^1/_2\,H_2O}$, beim Trocknen des $Mn_3(PO_4)_2 + 4^1/_2$ bis $5^1/_2\,H_2O$ und $Mn_3(PO_4)_2 + 7\,H_2O$ über H_2SO_4 entstehend (Erlenmeyer und Heinrich, A. **190**. 208).

$\mathbf{Mn_3(PO_4)_2 + 4^1/_2}$ **bis** $\mathbf{5^1/_2 H_2O}$ (je nach der Feuchtigkeit der Luft) erhalten von Erlenmeyer und Heinrich durch Behandlung von $MnHPO_4 + 3\,H_2O$ mit kaltem H_2O, so lange dieses noch saure Reaktion annimmt. Verwittert neben H_2SO_4 zu $MnPO_4 + 3^1/_2 H_2O$.

$\mathbf{Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O}$, durch Fällung von $MnSO_4$ mit Na_2HPO_4 (Berzelius) als weisser amorpher Niederschlag (Heintz, J. **1847** und **1848**. 342) erhalten, verliert neben H_2SO_4 3,5, bei 100° 4 Mol., beim Glühen das ganze H_2O. Wlösl. in H_2O, unlösl. in Alk., llösl. in stärkeren Mineralsäuren, H_2SO_3, Essigsäure, theilweise in NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, bernsteinsaurem Ammonium in der Kälte oder in der Hitze. Beständig gegen H_2O und gegen ges. Lsg. von NaH_2PO_4. Wird durch $NaHPO_4$ in $Mn(OH)_2$ umgewandelt (Erlenmeyer und Heinrich, Berzelius, Joulin, A. ch. [4] **30**. 272, Gerland, J. pr. [2] **4**. 97; Wittstein, Braun, Fr. **7**. 340).

Saure Manganoorthophosphate. $\mathbf{Mn_5H_2(PO_4)_4 + 4H_2O}$, mikroskopische Prismen, durch Kochen von $MnHPO_4 + 3\,H_2O$ mit H_2O bis zum Aufhören der sauren Reaktion erhalten (Erlenmeyer und Heinrich), in grösseren, monoklinen, luftbeständigen Krystallen, durch mehrstündiges Kochen der bei Darstellung von $MnHPO_4 + 3\,H_2O$ abfallenden sauren Mutterlauge am Rückflusskühler (Erlenmeyer und Heinrich, Haushofer, A. **190**. 201).

$\mathbf{MnHPO_4 + 3H_2O}$. Nach Fällung von $MnSO_4$ mit geringem Ueberschusse von Na_2HPO_4 wird die Flüss. mitsammt dem Niederschlage in zwei gleiche Theile getheilt, der eine bis eben zur Lsg. der Fällung mit HCl oder HNO_3 versetzt und dann der andere hinzugefügt. Im Verlaufe von zwei Tagen ist der Niederschlag in $MnHPO_4 + 3\,H_2O$ umgewandelt (Bödecker, A. **69**. 206, Erlenmeyer und Heinrich). Heintz kocht $Mn_3(PO_4)_2 + 7\,H_2O$ mit zur Lsg. unzureichender Menge H_3PO_4, wobei es sich in $MnHPO_4 + 3\,H_2O$ umwandelt, das ungelöst zurückbleibt und in $Mn(H_2PO_4)_2$, das in Lsg. geht und abgegossen wird. Andere Bildungsweisen bei Erlenmeyer und Heinrich, Heintz, Debray. Bildet kaum blassroth gefärbte, rhombische, sechsseitige, glasglänzende Tafeln (Haushofer l. c.), verliert bei 100° $^5/_6$ des Krystallwassers, das letzte halbe Mol. bei 200° (Erlenmeyer und Heinrich, Heintz), daher dem Salze auch die Formel $Mn_2(HPO_4)_2 + 6\,H_2O$ zuertheilt wird (Gmelin-Kraut, **1881**. II. 2. 477). Gibt beim Glühen $Mn_2P_2O_7$ und H_2O. Wird durch öfter erneutes kaltes H_2O in $Mn_3(PO_4)_2$

$+ 7H_2O$ (Debray), durch kochendes H_2O in $Mn_5H_2(PO_4)_4 + 4H_2O$ (Erlenmeyer und Heinrich) umgewandelt.

$Mn(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$. Man löst $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ oder ein anderes Trimanganophosphat in H_3PO_4 und verdampft bis zur Kryst. (Heintz). Erlenmeyer und Heinrich lösen MnS in H_3PO_4, zerreiben die nach dreiwöchentlichem Stehen an warmem Orte ausgeschiedenen Krystallkrusten und verdrängen die Mutterlauge aus denselben durch absol. Ae. Wird auch durch starkes Erhitzen von Mn_2O_3 mit H_3PO_4 erhalten (Heintz). Vierseitige Prismen, verliert die Hälfte des Krystallwassers bei 100°, die andere Hälfte beim Glühen (Erlenmeyer und Heinrich), llösl. in H_2O unter Zersetzung zu $MnHPO_4$ und H_3PO_4, welche letztere etwas von dem unzersetzten Salze gelöst enthält.

Ammoniummanganorthophosphat $NH_4MnPO_4 + H_2O$, aus $MnCl_2$ und $Na_2NH_4PO_4$ (Braun, Fr. **1868**. 333). Oder man fällt $MnCl_2$ mit Na_2HPO_4, versetzt mit HCl, bis sich der Niederschlag in der Flüss. eben löst, erh., übersättigt rasch mit NH_3 und lässt verschlossen stehen. Nach einiger Zeit hat sich der anfänglich entstandene Niederschlag von $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ in röthlichsilberglänzende Blättchen des Doppelsalzes umgewandelt (Otto, Schw. **66**. 288; Heintz, P. A. **74**. 449; Gibbs, J. **1867**. 845). Lösl. in 32092 Thln. kaltem, in 20122 kochendem H_2O und 17755 Thle. 4%iger NH_4Cl-Lsg.

Manganowagnerit $Mn_3(PO_4)_2.MnCl_2$, durch Erhitzen von Ammoniumphosphat mit einem Ueberschusse von $MnCl_2$ zur lebhaften Rothglut und Ausziehen mit H_2O in verfilzten Kryst. erhalten (Deville und Caron, A. ch. **67**. 459).

Manganapatit $3Mn_3(P_2O_4)_2.MnCl_2$, entsteht durch Schmelzen von 2 Thln. $MnFl_2$, 5 Thln. $(NH_4)_2HPO_4$ und überschüssigem $MnCl_2$ im Tiegel aus Gaskohle. Ditte (C. r. **96**. 846) hat auch den analogen gebromten Manganapatit dargestellt.

Neutrales Manganopyrophosphat $Mn_2P_2O_7 + 3H_2O$, aus $MnSO_4$ und $Na_4P_2O_7$, amorpher, weisser Niederschlag (Schwarzenberg, A. **65**. 133), lösl. im Ueberschusse von $Na_4P_2O_7$, noch leichter lösl. in $K_4P_2O_7$, nicht in $MnSO_4$ (Schwarzenberg, H. Rose, Pahl, J. **1873**). Hinterlässt bei 120° $\mathbf{Mn_2P_2O_7 + H_2O}$, beim Glühen $\mathbf{Mn_2P_2O_7}$ (Schwarzenberg, Heintz, Bödecker, Debray). Das H_2O-freie Salz entsteht ausserdem durch Glühen von $MnHPO_4$ und $MnNH_4PO_4$. SG. bei 20° 3,5847, bei 26° 3,5742 (Lewis, Sill. [3] **14**. 281).

$K_2MnP_2O_7$, durch Schmelzen von KPO_3 mit MnO (Ouvrard, C. r. **106**. 1729).

$K_2MnP_2O_7 + 8H_2O$ und **$Mn_2P_2O_7.2K_4P_2O_7 + 10H_2O$**. Darstellung wie die der Na-Doppelsalze (Pahl, B. **187C**. 1465).

$K_2MnP_2O_7.MnO$, durch Schmelzen entsprechender Menge von KPO_3 und MnO (Ouvrard l. c.).

$MnNa_2P_2O_7$, fleischfarbige Prismen (Wallroth).

Wasserhaltige Natriummanganopyrophosphate. **$3Mn_2P_2O_2.2Na_4P_2O_7 + 24H_2O$** und **$Mn_2P_2O_7 + 9H_2O$** sind von Pahl und die Verbindung **$NH_4NaMnP_2O_7 + 3H_2O$** von Otto dargestellt worden. Zur Gewinnung der letzteren verfährt man wie bei der Darstellung von Ammoniummanganoorthophosphat, nur ersetzt man das Dinatriumorthophosphat durch eine Lsg. von $Na_4P_2O_7$.

Saures Manganopyrophosphat $MnH_2P_2O_7 + 4H_2O$, entsteht aus der heiss konz. Lsg. von $Mn_2P_2O_7$ in Oxalsäure beim Erkalten in mikroskopischen, rhombischen Prismen. Statt Oxalsäure auch mittelst H_2SO_3, jedoch weniger leicht rein zu erhalten (Pahl).

Manganodimetaphosphat $MnP_2O_6 + 4H_2O$. Eine Lsg. von Ammoniumdimetaphosphat $(NH_4)_2P_2O_6$, mit überschüssigem $MnCl_2$ versetzt, nöthigenfalls auch mit Alk., scheidet nach einiger Zeit das Salz in röthlichen, rundlichen Kryst. aus; hinterlässt beim Glühen $Mn(PO_3)_2$ (Fleitmann, P. A. 78. 257). Das H_2O-freie Salz ist ein röthlichweisses, schwer schmelzbares Pulver, unlösl. in H_2O und verd. Säuren, lösl. in konz. H_2SO_4. Wird von Alkalisulfiden wenig verändert (Fleitmann). Es entsteht auch aus $MnSO_4$ und überschüssiger H_3PO_4 beim Erhitzen auf 316° (Madrell, A. 61. 58).

$MnP_2O_6.(NH_4)_2P_2O_6 + 6H_2O$, an der Luft verwitternd (Fleitmann, P. A. 78. 346).

Manganotrimetaphosphat $Mn_3(P_3O_9)_3 + 11H_2O$, scheidet sich aus den vermischten Lsgn. von Natriumtrimetaphosphat und $MnCl_2$ nach einiger Zeit in schiefen, anscheinend triklinen Prismen aus, wlösl. in heissem und kaltem H_2O, wlösl. in kalter, llösl. in heisser HCl. Gibt mit Na_2CO_3 erst beim Kochen eine Fällung, mit kaltem NH_3, $(NH_4)_2S$, NaOH erst nach einigem Stehen, rascher in der Wärme (Lindbom, Lund's Univers. Arsskr. 1874).

Manganohexametaphosphat, ölige Fällung aus $MgSO_4$ und Natriumhexaphosphatlsg., im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. (H. Rose, P. A. 76. 4).

Alle Manganophosphate werden, mit H_2O und PbO_2 geschüttelt, grauviolett und geben auf Zusatz von HCl eine rothviolette Flüss. (Braun, Fr. 7. 340).

Neutrales Manganiorthophosphat $Mn_2(PO_4)_2 + 2H_2O$, ein grünlichgrauer Niederschlag, der beim Erhitzen von Manganiacetat mit Orthophosphorsäure entsteht und auch durch Versetzen einer heissen Lsg. von Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge H_2O mit einer konz. Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ gewonnen werden kann (Christensen, J. pr. [2] 28. 1). Die erforderliche Lsg. von Manganiacetat bereitet Christensen durch mehrtägige Einwirkung von 150 bis 200 ccm Eisessig auf 4 bis 5 g lufttrockenes Manganohydroxyduloxyd in der Kälte, Erhitzen auf 100° und Filtr. Christensen's Manganiphosphat ist äusserlich wenigstens jenem gleichgefärbten Niederschlage ähnlich, den Laspeyres (J. pr. [2] 15. 320) erhielt, als er die bei 100 bis 110° dargestellte Lsg. von MnO_2 in syrupdicker H_3PO_4 mit H_2O versetzte und im Wasserade erhitzte. Laspeyres' sonst nicht genauer untersuchtes Phosphat ist in H_2O unlösl. und liefert mit $(NH_4)_2S$ nur H_2O-freies (?) grünes MnS, Syrupförmige H_3PO_4, bei 100 bis 110° damit gesättigt und auf dem Sandbade konz., liefert bis 0,25 mm grosse, heiss amethystfarbige, kalt dunkelrubinrothe, stark glänzende, doppeltbrechende, sechsseitige Tafeln oder tafelförmige Rhomboëder eines anderen, nicht genauer bekannten Phosphats. Rose (P. A. 105. 289; Ch. C. 1859. 11) erhielt eine saure Lsg. von Manganiphosphat durch Erhitzen von Mn_2O_3 oder MnO_2 mit syrupförmiger H_3PO_4, bis die Säure anfängt zu verdampfen, und Ausziehen der heiss blauen, kalt purpurfarbigen Schmelze mit 6 Vol. kaltem

H_2O. Diese Lsg., wie $KMnO_4$ gefärbt, ist selbst in der Kochhitze haltbar (vergl. Kobell, Ch. C. **1859**. 689, Barreswill, C. r. **44**. 677; Hermann, P. A. **74**. 303). Ueber das Absorptionsspectrum derselben siehe Hoppe-Seyler (J. pr. **90**. 303).

Saures Manganipyrophosphat $Mn_2(HP_2O_7)_2$ erhielt Christensen aus der Lsg. des neutralen Manganiphosphates in geschmolzener H_3PO_4 durch 24stündiges Erhitzen auf 170 bis 190° als penséefarbigen Niederschlag.

Manganinatriumpyrophosphat $Mn_2Na_2(P_2O_7)_2 + 10H_2O$ wurde durch Zusatz von $Na_4P_2O_7$ zu Manganiacetat erhalten (Christensen l. c.).

Manganophosphaminat wird aus einer Manganosalzlsg. durch phosphaminsaures Ammonium als weisser, voluminöser Niederschlag, unlösl. in NH_3, gefällt (Schiff, A. **103**. 172, vergl. Gladstone und Holmes, Soc. [2] **2**. 225).

Mangan und Arsen.

Arsenmangan findet sich beiläufig nach Mn_2As zusammengesetzt natürlich vor (Kane, P. A. **19**. 145).

Manganoarsenit $Mn_3(AsO_3)_2 + 5H_2O$, blassrosenrother Niederschlag, an der Luft rasch nachdunkelnd, entsteht durch Fällung von Manganosalzlsgn. mit neutralem Ammoniumarsenit (Stein, A. **74**. 218).

Neutrales Manganoarseniat entsteht durch Fällung von $MnCl_2$-Lsg. mit Natriumarseniat. Aus $MnSO_4$ und neutralem Natriumarseniat entsteht bei 175° $Mn_3(AsO_4)_2 + H_2O$ in braunen Nädelchen (Coloriano, C. r. **103**. 273; Bl. **45**. 709).

Saure Manganoarseniate. $MnHAsO_4$ entsteht durch Sättigung von H_3AsO_4 mit $MnCO_3$. $Mn(H_2AsO_4)_2$ entsteht wie das vorhergehende Salz, jedoch bei Ueberschuss von H_3AsO_4; rechtwinkelige Täfelchen, llösl. in H_2O (Schiefer, Z. f. d. ges. Naturw. Berlin. **23**. 347; vergl. Scheele, Opusc. 2. 66). $HMnAsO_4 + H_2O$, durch Kochen einer Lsg. von $MnCO_3$ in H_3AsO_4 bis zur Umwandlung der anfänglichen rosafarbenen Gallerte in Prismen erhalten (Coloriano, C. r. **103**. 273; Bl. 45. 709), geht durch Kochen mit H_2O in $2As_2O_5.5MnO + 5H_2O$, durch H_2O im zugeschmolzenen Rohre in $2As_2O_5.5MnO + 2H_2O$ über.

Ammoniummanganoarseniat $MnNH_4AsO_4 + 6H_2O$, durch Fällung einer mit NH_3 übersättigten Lsg. von H_3AsO_4 erhalten, ist kryst. Anfangs entsteht hydratisches Manganarseniat, das sich allmählich in das kryst. Doppelsalz umwandelt (Otto, J. pr. 2. 414).

Manganarsenwagnerit $Mn_3(AsO_4) + MnCl_2$, durch Zusammenschmelzen von Ammoniumarseniat mit $MnCl_2$ (Lechartier, A. **58**. 259).

Manganiarseniat $Mn_2(AsO_4)_2 + 2H_2O$ wurde analog dem Manganiphosphat erhalten (Christensen, J. pr. [2] **28**. 1). Graues Pulver.

Zweifach-Schwefelarsenmangan, dunkelrother Niederschlag (Berzelius).

Manganosulfarsenit erhielt Berzelius durch Fällung neutraler Manganosalzlsgn. mittelst Na_3AsS_3 als einen nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag; hinterlässt, bei Luftabschluss geglüht, MnS, während As_2S_3 entweicht.

Manganosulfarseniate verschiedener Zusammensetzung siehe bei Berzelius.

Mangan und Antimon.

Antimonmangan wurde von Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 60, 65, 69; J. **1876**. 87) durch Erhitzen von Kohlenstoffmangan mit Sb erhalten.

Manganoantimoniat $Mn(SbO_3)_2$, durch Fällung von $MnCl_2$ mit $KSbO_3$, weisser wlösl. Niederschlag (Berzelius).

Manganosulfantimoniat entsteht durch Fällung von $MnSO_4$ mit einer Lsg. von sulfantimonsaurem Na als leicht oxydabler, rothbrauner Niederschlag (Rammelsberg, P. A. **52**. 193).

Mangan und Kohlenstoff.

Kohlenstoffmangan. MnC entsteht aus $Mn(SCN)_2$ durch Glühen. MnC_2 ebenso aus $M(CN)_2$ (Brown, J. pr. **17**. 492), bei sehr vorsichtigem Glühen angeblich in farblosen, glänzenden Octaëdern, was Gmelin (Gmelin-Kraut, 1882. II. 2) bezweifelt. Mn nimmt beim Erhitzen mit C je nach der T. und Dauer des Erhitzens mehr oder weniger davon auf. Durch Kohle reduzirtes Mn hinterlässt darum beim Auflösen in verd. Säuren C. Mangangraphit nennt John das glänzende, wie Graphit schreibende Kohlenstoffmangan, das durch andauerndes Schmelzen von Mn im Kohletiegel entsteht. Verhalten des Kohlenstoffmangans gegen Borax siehe bei Bormangan. Gibt mit Cu oder Sb erh. Kupfer- bezw. Antimonmangan und Graphit (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 9. 60, 65, 69; J. **1876**. 87). Das Kohlenstoffmangan dieser Autoren war durch 2stündiges Schmelzen von Mn im Kohletiegel und langsame Abkühlung als Mn_3C erhalten worden und von krystallinisch blätteriger Struktur.

Neutrales Manganokarbonat $MnCO_3$, natürlich als Manganspath in Rhomboëdern, fast immer in isomorpher Mischung mit den neutralen Karbonaten des Ca, Mg, $\overset{II}{Fe}$, derb als Dialogit. Aus Na_2CO_3 und $MnCl_2$ bei 150° in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten. In gleicher Weise auch aus $MnCl_2$ und $CaCO_3$; amorphes, kaum rosenrothes Pulver (Sénarmont, C. r. **28**. 693). Aus einem Manganosalz und $NaHCO_3$ beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft, jedoch so, dass CO_2 entweichen kann. Dieses aus intermediär gebildetem $Mn(HCO_3)_2$ entstandene $MnCO_3$ bildet doppeltbrechende Krystallkörner (?, vergl. Prior, Fr. 8. 433). Künstlichen Manganspath in Rhomboëdern erhält man aus $MnSO_4$ mit Harnstoff bei 180° (Weinschenk, Ch. C. **1890**. II. 406). Bildungswärme von $MnCO_3$ aus (Mn, C, O_3) 210840 cal., aus (Mn, O_2, CO) 181840 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 271).

$MnCO_3 + H_2O$ (Prior) entsteht, wenn man in die Manganosalzlsg. bei gewöhnlicher T. eine äquimolekulare Menge einer Na_2CO_3- oder $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. einfliessen lässt, als weisser, flockiger Niederschlag, der beim Schütteln pulverig wird. Bei grösserer Verdünnung als 1 : 200 beginnt sich das Mn theilweise als hydratisches MnO abzu-

scheiden, welch letzteres auch bei Anwendung von überschüssigem Na_2CO_3 entsteht, und zwar in dem Maasse weniger, als die T. fällt. Näheres hierüber, sowie über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung zwischen Manganosalzen und Na_2CO_3 siehe in der sehr eingehenden Abhandlung von Joulin (A. ch. [4] **30**. 248; Bl. [2] **19**. 338); vergl. auch Laming (Ch. C. **1852**. 224); Prior (Fr. **8**. 428); Lefort (C. r. **27**. 268); H. Rose (P. A. **84**. 52).

Ueber Zersetzung des $MnCO_3 + H_2O$ durch höhere T. siehe Joulin, Rose, Lefort, Forchhammer, Reisig (A. **103**. 27), Arfvedson, Schneider. $MnCO_3$ wird in der Glühhitze durch S in MnS und $MnSO_4$, durch S und H in MnS, durch H in MnO, durch Cl in $MnCl_2$ (Arfvedson, Rose, Weber, P. A. **112**. 623), durch kochendes H_2O allmählich, durch Alkalikarbonatlsgn. in der Kälte unvollständig, bei 100° vollständig in $Mn(OH)_2$ übergeführt, durch $NaHCO_3$ nicht verändert (Joulin); weitere Zersetzungen siehe Böttger (Beiträge **2**. 12); Clermont und Guiot (A. ch. [5] **12**. 114); Muck (Fr. [2] **5**. 582). Chlorwasser verwandelt überschüssiges $MnCO_3$ in $MnO.MnO_2$: $3MnCO_3 + Cl_2 = MnO.MnO_2 + MnCl_2 + 3CO_2$; bei weiterem Zusatze: $3MnO.MnO_2 + Cl_2 = MnO.4MnO_2 + MnCl_2$ oder: $11(MnO_2.MnO) + 4Cl_2 = 3(MnO.5MnO_2) + 4MnCl_2$; von da ab geht die Reaktion nur sehr langsam weiter nach: $MnO.4MnO_2 + 4H_2O + 4Cl_2 = 5MnO_2 + 8HCl$ (Gorgeu, C. r. **106**. 948). $MnCO_3$ benöthigt zur Lsg. 7680 Thle. H_2O, von mit CO_2 gesättigtem H_2O nur halb so viel (John). Aus der kohlensauren Lsg. wird es durch $(NH_4)_2S$ nicht gefällt (Völker, A. **59**. 35).

Manganocyanid, bisher nicht isolirt. Der aus Manganoacetat durch tropfenweisen Zusatz von KCN vorerst gefällte schmutzigelbe Niederschlag ist kaliumhaltig und färbt sich beim Waschen selbst mit luftfreiem H_2O aussen braun, innen grün (Fittig und Eaton, A. **145**. 157).

Kaliummanganocyanide. **$KCN.Mn(CN)_2$** ($= K_2Mn.Mn(CN)_6$, d. i. Kaliummanganomanganocynid), grüner, wenn rasch nach Entstehen abfiltr. und mit luftfreiem H_2O gewaschen, über H_2SO_4 haltbarer Niederschlag. Entsteht aus $4KCN.Mn(CN)_2 + 3H_2O$ durch freiwillige Zersetzung oder aus Manganacetat und KCN, wenn man letzteres über die Bildung des ersten hellgelben Niederschlages hinaus noch zusetzt.

$4KCN.Mn(CN)_2 + 3H_2O$ oder $K_4Mn(CN)_6 + 3H_2O$ wird durch Einlegen von festem KCN in konz. Lsg. von Manganacetat und zeitweiligen Zusatz einiger Tropfen H_2O in tiefblauen quadratischen Tafeln gewonnen (Fittig und Eaton; vergl. Christensen, J. pr. [2] **31**. 163); auch durch Lösen von $KCN.Mn(CN)_2$ in KCN-Lsg. und Fällen mit Alk. Selbst konz. Lsgn. des blauen Salzes sind farblos oder nur schwach gelb. Verliert sein H_2O über H_2SO_4 und wird grauviolett, mit KCN wieder blau (Fittig und Eaton). J scheidet aus der wässerigen Lsg. alles Mn als hydratisches Mn_2O_3 (oder Kaliummanganit?) aus (Beilstein und Jawein, B. **12**. 1528). Beim Kochen mit H_2O entsteht $3KCN.Mn(CN)_3$ und Manganhydroxyd (?). Die Verbindung ist dem gelben Blutlaugensalze zu vergleichen (Fittig und Eaton l. c.; Descamps, C. r. **66**. 628).

Kaliummanganicyanid $3KCN.Mn(CN)_3$ oder $K_3Mn(CN)_6$ entsteht durch freiwillige Oxydation von $4KCN.Mn(CN)_2$ bei Gegenwart von anhaftender Mutterlauge oder beim Kochen mit H_2O, nur in letzterem

Falle unter Abscheidung von Manganhydroxyd (?) (Fittig und Eaton). Wurde auch von Christensen aus seinem Manganiphosphat und KCN dargestellt (J. pr. [2] **31.** 163). Rothe, grosse Prismen, einmal in sechsseitigen Tafeln erhalten; isomorph mit rothem Blutlaugensalz (Rammelsberg, P. A. **42.** 117; Handl, J. **1859.** 276). Scheidet, mit H_2O gekocht, alles Mn als $Mn_2O_2(OH)_2$ (?) aus. Verhalten von $4KCN.Mn(CN)_2$ und $3KCN.Mn(CN)_3$ gegen Metallsalzlsgn. siehe Fittig und Eaton, sowie Descamps (l. c.). Die dem Salze $K_4Mn(CN)_6$ zu Grunde liegende

Manganocyanwasserstoffsäure $H_4Mn(CN)_6$ will Descamps (A. ch. [5] **24.** 185) durch Zerlegung des Manganocyanbleis, eines gelben Niederschlages, mit H_2S gewonnen haben. Aeusserst zersetzl. Krystalle, wlösl. in Alk., unlösl. in Ae.

Natriummanganocyanid $4NaCN.Mn(CN)_2$ ($=Na_4Mn(CN)_6$), amethystrothe Spiesse, entsteht wie die analoge K-Verbindung (Fittig und Eaton).

Natriummanganicyanid $3NaCN.Mn(CN)_3$ ($=Na_3Mn(CN)_6$), mit $2H_2O$, in rothen Prismen, mit $4H_2O$ in fast schwarzen Octaëdern (Fittig und Eaton). Darstellung wie beim analogen K-Salz.

Ammoniummanganocyanid $NH_4CN.Mn(CN)_2$ (vielleicht $(NH_4)_2Mn, Mn(CN)_6$, d. i. Ammoniummanganomanganocyanid), grünlicher Niederschlag, durch Fällen von Manganacetat mit NH_4CN erhalten, scheidet sich aus der Lsg. in überschüssigem NH_4CN durch Verdunstung oder durch Alk. unverändert aus (Fittig und Eaton).

Calciummanganocyanid $2Ca(CN)_2.Mn(CN)_2$ ($=Ca_2Mn(CN)_6$), aus Manganacetat und $Ca(CN)_2$ unter Zusatz von Alk. als krystallinischer, blauer Niederschlag erhalten, oxydirt sich bei Gegenwart von überschüssigem $Ca(CN)_2$ (Fittig und Eaton) zu

Calciummanganicyanid $3Ca(CN)_2.2Mn(CN)_3$ ($=Ca_3Mn_2(CN)_{12}$), einer hellrothen krystallinischen Masse (Fittig und Eaton).

Bariummanganocyanid. Zusammensetzung und Darstellung analog der des Ca-Salzes (Fittig und Eaton).

$4KCN.Mn(CN)_2.2KCl$, kleine, in H_2O llösl. Krystalle (Descamps).

Manganorhodanid $Mn(CNS)_2.3H_2O$, erhielt Meitzendorff (P. A. **56.** 63) durch Neutralisiren von HCNS-Lsg. mit $MnCO_3$ und Abdampfen im Vakuum in Kryst., die in Alk. und in H_2O llösl. sind.

Mangan und Silicium.

Manganoorthosilikat Mn_2SiO_4, natürlich als Tephroit, rhombisch, röthlichgrau, SG. 4,06 bis 4,12; von Berthier (A. ch. **24.** 355) durch Zusammenschmelzen von SiO_2 und MnO erhalten.

Manganometasilikat $MnSiO_3$, natürlich als Rhodonit, Kieselmangan, rother Mangankiesel, rothe, trikline Krystalle, SG. 3,55.

Mangangranat, Spessartin $3(2MnO.SiO_2)+2Al_2O_3.3SiO_2$ wurde von Gorgeu (C. r. **97.** 1303) künstlich durch Kirschrothglühen eines Gemenges $MnCl_2$ und weissem Thon im Wasserdampfstrome und nachheriges Behandeln mit H_2O und sehr verd. HCl in Form kleiner, das Licht nicht polarisirender Ikositetraëder erhalten; hellgelb, SG. 4,05, Härte 6 bis 7. Aehnliche Verbindungen kommen in der Natur vor.

Manganochloridmanganoorthosilikat $Mn_2SiO_4 . MnCl_2$ erhielt Gorgeu (C. r. 98. 107) durch dreiviertelstündiges Kirschrothglühen von $MnCl_2$ mit gefällter Kieselsäure in Form rosenrother Blättchen des regulären Systems. Leicht zersetzlich. Ebenso die analogen Br- und J-Verbindungen.

Andere manganhaltige Silikate: Manganaugit, schwarzer Mangankiesel, Heteroklin, Helvin, Manganhornblende, Richterit, Marcelin, Piemontit, Manganepidot, Manganophyll u. s. w. finden sich als Mineralien.

Mangansilicofluorid (Berzelius).

Mangan und Zinn.

Manganostannat, weisses Pulver, dunkelt an der Luft nach (Berzelius), wird gelb (Moberg, J. pr. 28. 230).

Mangan und Kalium.

Kaliummanganomanganite $wK_2O . xMnO . yMnO_2 . zH_2O$. Annähernd $K_2O . 25MnO . 27MnO_2 . xH_2O$, ist die braune Substanz, welche entsteht, wenn man bei Gegenwart von überschüssigem KOH Luft in eine Manganosalzlsg. einleitet (Wright und Menke, Soc. 37. 40; vergl. auch Post, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. 60. 297). $K_2O . 3MnO . 9MnO_2 . xH_2O$ oder $2K_2O . 13MnO . 22MnO_2 + xH_2O$ ist der braune Niederschlag, der bei Oxydation von Glycerin mit neutraler Lsg. von $KMnO_4$ entsteht, $3K_2O . 2MnO . 18MnO_2$, das analog. mittelst Alk. und $KMnO_4$ erhaltene Produkt (Wright und Menke, Soc. 37. 35). Morawski und Stingl fanden (l. c.) den durch Reduktion von $KMnO_4$ mittelst KCNS, Alk., $K_2C_2O_4$ oder Glycerin erhaltenen braunen Niederschlag immer konstant nach $K_2O . 8MnO_2 . 3H_2O$ (bei 100° getrocknet) zusammengesetzt. $K_2O . 2MnO . 12MnO_2 . xH_2O$ ist der braune Niederschlag, den SO_2 in der kalten Lsg. des $KMnO_4$ erzeugt (Wright und Menke l. c.). In dieselbe Kategorie von Manganiten scheint alles sogenannte Manganhyperoxydhydrat zu gehören, welches durch Manganosalze aus $KMnO_4$ erhalten wird, wahrscheinlich auch das mittelst H_2O_2 erhältliche braune Reduktionsprodukt des $KMnO_4$, in welchem ausser K_2O nach Swiontkowski für je 1 MnO 3 MnO_2 vorhanden sind.

Kaliummanganite. A. *Wasserfreie.* 1. $K_2O . 10MnO_2$, dunkle, in H_2O unlösl. Kryst. (Rousseau, C. r. 103. 201), entstehen, indem man 3 g K_2MnO_4 und 15 g KCl im offenen Platintiegel mehrere Stunden auf Kupferschmelzhitze hält und dann mit H_2O auszieht. Entsteht auch wie die folgende Verbindung bei 800°. — 2. $K_2O . 8KMnO_2$ entsteht aus K_2MnO_4 etwas oberhalb Dunkelrothglut im H_2O-Dampfe (Rousseau), ist kryst. — 3. $K_2O . 7MnO_2$, schwarze, glänzende Blättchen, entsteht wie 1., jedoch bei niedrigerer T., ein zweites, gleich zusammengesetztes Salz, wie 2., jedoch bei Dunkelrothglut entstehend, kryst.

in Nadeln. Auch $KMnO_4$, andauernd geglüht, liefert ein ebenso zusammengesetztes Salz in bräunlichschwarzen, mikroskopischen Krystallen.

B. *Wasserhaltige.* $K_2O.15MnO_2 + xH_2O$ (annähernd), entsteht nach Gorgeu (A. ch. [3] 66. 157) bei Digestion von $Mn_2O_2(OH)_2$ mit verd. Kalilauge oder verd. Lsg. von K_2CO_3 in der Kälte oder in der Wärme. — $4K_2O.21MnO_2.19H_2O$ (annähernd, Wright und Menke, Soc. 37. 35), entsteht aus alkalihaltigem $Mn_2O_2(OH)_2$, dargestellt durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf $MnCl_2$, durch Erhitzen mit KOH oder K_2CO_3, Auswaschen mit heissem H_2O, Trocknen neben H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz. — Morawski und Stingl (J. pr. [2] **18.** 41) fanden ein gleich dargestelltes Präparat, jedoch bei 100° getrocknet, nach $K_2O.8MnO_2.3H_2O$ zusammengesetzt. — $K_2O.5MnO_2.xH_2O$ (annähernd), gelber Niederschlag, der bei Einwirkung von CO_2 auf (alkalische) Lsg. von K_2MnO_4 neben $KMnO_4$ entsteht (Gorgeu, A. ch. [3] 66. 58). — Wäscht man statt mit H_2O mit 0,3- bezw. 1%iger Kalilauge, so erhält man $K_2O.4MnO_2$ bezw. $K_2O.3MnO_2$ (Gorgeu, C. r. **84.** 77; vergl. Post, Verh. z. Beförd. d. Gewerbefleisses, **58.** 468; B. **12.** 1459). — $K_2O.2MnO_2$ (annähernd) ist der braunschwarze Glührückstand des $KMnO_4$. Hinterlässt mit H_2O gewaschen $K_2O.5MnO_2 + xH_2O$ Rammelsberg (B. 8. 232), nach Morawski und Stingl (l. c.) nach Waschen mit heissem H_2O und Trocknen bei 100° $K_2O.8MnO_2.3H_2O$ (vergl. Post, B. **13.** 53).

Kaliummanganat, Mangansaures Kalium, Chamäleon minerale. K_2MnO_4; MG. 196,70. Darstellung. Entsteht beim Glühen irgend eines Manganoxydes mit KOH oder K_2CO_3 bei Zutritt von O oder unter Zusatz eines Oxydationsmittels wie $KClO_3$ oder KNO_3. Bei Anwendung O-ärmerer Manganoxyde ist mindestens Rothglut nöthig (Beketoff). MnO_2 liefert mit KOH (schon bei 130°, Beketoff) oder K_2CO_3 auch bei Luftabschluss K_2MnO_4, indem zwei Drittel davon zu Mn_2O_3 reduzirt werden: $3MnO_2 + 2KOH = Mn_2O_3 + K_2MnO_4 + H_2O$ (Mitscherlich, P. A. **25.** 287; Chevillot und Edwards, A. ch. **4.** 290; Béchamp, A. ch. [3] **57.** 293; Beketoff, Bl. **1859.** 43; J. **1865.** 179; Elliot und Storer, J. **1861.** 261). Zur Darstellung der kryst. Verbindung mischt man 2 Thle. sehr feinpulveriges MnO_2 mit 1 Thl. $KClO_3$ und einer möglicht konz. Lsg. von 2 Thln. KOH, trocknet ein, erh. längere Zeit nahe zur Rothglut, löst in möglichst wenig H_2O, dekantirt und lässt im Vakuum kryst. Es bildet sich auch, wenn man $KMnO_4$ für sich auf 240° oder mit Kalilauge vom SG. 1,33 über 130° erh. oder auch nur mit letzterer kryst. lässt. Dabei wird ohne Abscheidung eines Niederschlages O frei unter Verfärbung in Schwarz, schliesslich Grün (P. Thénard, C. r. **42.** 382; Luboldt, J. pr. **77.** 315; Aschoff, J. **1860.** 67). Bei Anwendung von KOH scheiden sich während des Erkaltens Krystalle der Verbindung aus, die nach Absaugen auf Thon aus Kalilauge unter Anwendung des Vakuums umkryst. werden können.

Eigenschaften. Schwarzgrüne, rhombische Krystalle, durch Schmelzen von MnO_2 mit KNO_3 erhalten, zwischen tombakbraun und kupferroth (Zwenger, A. 91. 46), metallglänzend, an der Luft bald matt und schwarz werdend, als Pulver dunkelgrün oder blaugrün; isomorph mit K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2CrO_4 (Mitscherlich l. c.). Zer-

setzung bei hoher T. mit H_2O-Dampf (siehe I. S. 382). In wässeriger Lsg. zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher T. sehr bald zu Kaliummanganit, $MnO_2 . H_2O$, KOH und $KMnO_4$, indem die Farbe in Roth umschlägt, beiläufig nach: $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$. Das gebildete KOH begrenzt die Reaktion (Aschoff, Mulder, J. **1858.** 581); in stark kalischer Lsg. hält es sich unverändert; verd., nicht reduzirende Säuren, auch CO_2, beschleunigen die Umwandlung in $KMnO_4$ und machen sie vollständig: $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 2KMnO_4 + MnO_2$. Verhalten gegen CS_2-Dampf in der Hitze siehe Müller (P. A. **127.** 404). Die Behauptung Phipson's, $KMnO_4$ sei $KHMnO_4$, saures Kaliummanganat (C. r. **50.** 694) ist unrichtig, wie aus seinem Verhalten gegen CO_2 hervorgeht (siehe Aschoff, J. pr. **81.** 29; Erlenmeyer und Lewinstein, Z. **1860.** 392; Mitscherlich, P. A. **25.** 287; Machuca, C. r. **51.** 140; Personne und L'Hermite, J. **1851.** 352; Personne, C. r. **51.** 214), auch weil $KMnO_4$ beim Glühen kein H_2O bildet (Raoult, Bl. [2] **46.** 805.)

Kaliumpermanganat $KMnO_4$. MG. 157,67; 100 Thle. enthalten 34,76 Mn, 24,75 K, 40,49 O. Darstellung. Rohes K_2MnO_4 wird in wässeriger Lsg. mit CO_2 behandelt (Forchhammer, siehe bei K_2MnO_4) oder mit Cl (Städeler, J. pr. **103.** 107) oder Br (Wagner, Ch. C. **1875.** 714) — $K_2MnO_4 + Cl = KMnO_4 + KCl$ —. Bei der CO_2-Methode wird vom braunen Niederschlag dekantirt oder über Glas- oder Marmorpulver, auch Schiessbaumwolle filtr., bei der Halogenmethode fügt man zur ohnehin klaren Flüss. 4 Vol. H_2O zu und verdampft zur Kryst. (Chevillot und Edwards; Georgy, A. **15.** 237; Forchhammer, Lürebog, Kopenhagen **1842.** 381; Böttger, J. pr. **90.** 56).

Eigenschaften. Dunkle, kupfrig glänzende, dichroitische, rhombische (Mitscherlich, P. A. **25.** 300; Rammelsberg, Handb. 197) Prismen, anfangs süss, dann herb und bitter schmeckend. Lösl. in 16 Thln. H_2O bei 15°. Die violettrothe, neutral reagirende Lsg. zeigt anomale Dispersion (Messungen bei Kundt, P. A. **145.** 67, 146; J. **1872**, 135; Soret, P. A. **143.** 325; J. **1871.** 159; andere opt. Untersuchungen Stockes, Phil. Mag. [4] 6. 393, J. **1853.** 159; Wiedemann, P. A. **151.** 625; Conroy, Phil. Mag. [5] 6. 454; J. **1878.** 181). SG. 2,710. Das Absorptionsspectrum der Lsg. ist identisch mit dem der freien $HMnO_4$ (siehe die dort zitirten Abh. und auch Brücke, Ch. C. **1877.** 139).

Die Bildungswärme des Kaliumpermanganats, nach Thomsen $K_2Mn_2O_8$ aus (Mn_2, O_8, K_2) beträgt +389650 cal., die Lösungswärme —20790 cal. (Thomson, Thermoch. Unters. 3. 271).

Zersetzung bei höherer T. siehe oben bei K_2MnO_4 und bei Kaliummanganit (S. 277 und 278). $KMnO_4$ oxydirt sehr viele oxydable Körper energisch, bei Abwesenheit von H_2O theils schon in der Kälte beim Zusammenreiben, theils in der Wärme oft unter Feuererscheinung und Explosion, so H, S, P, As, Sb, C, organische Substanzen. Es reagirt mit gasförmigem HCl unter spontaner Erwärmung und Bildung von H_2O, Cl, KCl, $MnCl_2$ und vielleicht Mn_2Cl_6 (Thomas, Soc. 33. 367; J. **1878.** 215). Einwirkung von verflüss. HCl siehe Gore

(Phil. Trans. [4] 29. 546). Verhält sich gegen konz. H_3PO_4 vom SG. 1,8 ähnlich wie gegen konz. H_2SO_4 (siehe Mn_2O_7 bei Chevillot und Edwards). Verd. Mineralsäuren lösen es mit rother Farbe und veranlassen allmählich Entwickelung von O, Abscheidung eines braunen Niederschlages und Entfärbung. Verd. Alkalilaugen bewirken auch beim Kochen keine merkliche Veränderung, wenn das Alkali rein, Reduktion, wenn es organische Substanzen, Alkalisulfid oder -Thiosulfat enthält, konz. Laugen reduziren zu K_2MnO_4 (Mohr, Fr. 9. 43; Forchhammer, Aschoff, Bohlig, Fr. 9. 277; Mitscherlich, Luboldt, P. Thénard, C. r. 42. 382; Böttger, J. pr. [2] 2. 235; Rammelsberg, B. 8. 232; Schönbein, J. pr. 41. 231). Auch Lsgn. der Erdalkalien wirken ähnlich, nur in dem Maasse schwächer, als sie verdünnter sind. Die Lsg. wird reduzirt von: H (Jones, J. 1878, Wanklyn und Cooper, J. 1878. 277), H_2O_2 (siehe dieses I. S. 434 und Gorgeu, C. r. 110. 958), langsam auch beim Kochen mit S (Slater, J. pr. 60. 247; Fordos und Gélis, J. 1859. 660); mit P, As, Sb (Slater), Hg (Chevillot und Edwards), Mg, Al, Tl (Crookes, J. 1867. 250), von Ag hingegen nicht(?), von Zn und Cu (Giles, Ch. N. 15. 204; J. 1867. 250). Reduktion tritt ferner ein durch H_2S und alle Säuren des S und deren Salze von geringerer Oxydationsstufe als H_2SO_4, sowie durch CS_2 (Cloëz und Guignet, C. r. 46. 1110; Péan de St. Gilles, A. ch. [3] 55. 374; Fordos und Gélis; Böttger, Ch. C. 1870. 164); Mijers, Ch. C. 1871. 425; Buignet, J. 1859. 660; Schlagdenhauffen, J. Pharm. [4] 20. 266), Metallsulfide, NH_3 (Chevillot und Edwards, H. Rose, Péan de St. Gilles, Cloëz und Guignet, C. r. 47. 710; Wöhler, A. 136. 256; Wanklyn und Gamgee, Soc. [2] 6. 25; Tamm, Ch. N. 25. 47; Jones, Hoogewerff und van Dorp, A. 204. 93), Hydroxylaminsalze (v. Meyeringh, B. 10. 1940), NO (Chevillot und Edwards, Wanklyn und Cooper, Phil. Mag. [5] 6. 288), KJ (Hempel, A. 107. 100), andere Jodide (Péan de St. Gilles) nicht durch KCl und KBr (Hempel, vergl. Lindner, Z. 1869. 442); ferner durch PH_3 und die Säuren des P, deren Oxydationsstufe unter der der H_3PO_4 steht, sowie durch die Salze dieser Säuren (Péan de St. Gilles, Jones, Soc. 33. 95), durch As_2O_3 (Péan de St. Gilles, Bonnet, P. A. 27. 303), AsH_3 (Jones), Antimonoxydkalium (Reynoso, A. ch. [3] 33. 324), SbH_3 (Jones), Zinnoxydulkalium, Bleioxydkalium (Reynoso) und organische Substanzen. Näheres darüber bei den einzelnen oben angeführten Körpern, zum Theile auch bei Kaliummanganomanganit (S. 277). Mischkrystalle von $KMnO_4$ mit $KClO_4$ siehe Wöhler (P. A. 27. 627) und Rammelsberg (P. A. 128. 169). Kaliumpermanganat dient als Oxydationmittel, zur Darstellung von O, als Bleichmittel, als depolarisirende Substanz in galvanischen Elementen, als Desinfektionsmittel, zu Mundwässern etc.

Kaliummanganatpermanganat $K_2MnO_4 . KMnO_4$, sechsseitige, kupferglänzende, monokline Tafeln, wird aus gemischten kalischen Lsgn. der Komponenten durch Verdunsten im Vakuum erhalten. Löst sich unzersetzt in 20%iger Kalilauge (Gorgeu, A. ch. [3] 61. 355; J. 1860. 169).

Mangan und Natrium.

Natriummanganite. A. *Wasserfreie.* 1. $Na_2O.12MnO_2$, schwarze, seideglänzende Nadeln, in H_2O unlösl., entsteht, indem man in einem Platintiegel über dem Bunsenbrenner 3 g NaOH schmilzt, 1,5 g trockenes $MnCl_2$ und Na_2NO_2 einträgt, vier Stunden auf Kupferschmelzhitze erhält und schliesslich mit heissem H_2O auszieht (Rousseau, C. r. **103**. 201). — 2. $Na_2O.5MnO_2$, schwarze Rhomboëder, unlösl. in H_2O, entsteht wie 1., jedoch bei niedrigerer T., wenn man in dem Momente, wo das Alkali verflüchtigt ist, 10 g trockenes NaCl zufügt und dieses rasch abraucht (Rousseau l. c.).

B. *Wasserhaltige.* Entstehen analog den H_2O-haltigen Kaliummanganiten.

Natriummanganat. $Na_2MnO_4 + 10H_2O$ (Gentele, J. pr. **82**. 58), unter 0° kryst. Darstellung analog der des K_2MnO_4 (Thessiè du Mothay, J. **1867**. 125; Weppen, Ch. C. **1870**) ebenso Eigenschaften und Zersetzungen (siehe bei O Bd. I. S. 382). Bildet sich nicht beim Glühen von MnO_2 mit $NaNO_3$ bei Luftabschluss (Wöhler, A. **119**. 375).

Natriumpermanganat $NaMnO_4 + 3H_2O$, analog dem $KMnO_4$ aus Na_2MnO_4 (Chevillot und Edwards), aus $AgMnO_4$ und NaCl (Aschoff), aus Na_2MnO_4 und $MgSO_4$ (Tessié du Mothay, J. **1867**. 911): $3Na_2MnO_4 + 2MgSO_4 + 2H_2O = 2Mg(OH)_2 + MnO_2 + 2NaSO_4 + 2Na_2MnO_4$. Sehr llösl., daher schwierig kryst. zu erhalten.

Mangan und Lithium.

Lithiumpermanganat $LiMnO_4 + 3H_2O$, gut ausgebildete luftbeständige Kryst. aus LiCl und $AgMnO_4$. Löst sich in 1,4 Thln. H_2O von 16°, liefert mit LiOH erh. Li_2MnO_4 (Mitscherlich, Aschoff).

Mangan und Ammonium.

Ammoniumpermanganat NH_4MnO_4, isomorph mit $KMnO_4$. Aus NH_4Cl u. $AgMnO_4$ erhalten (Mitscherlich, Aschoff). Aus $Ba(MnO_4)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ (Böttger, J. pr. **90**. 156). Aus NH_4Cl und $KMnO_4$ durch Abdampfen der gemischten Lsgn. und Kryst. (Böttger). Löst sich in 12,6 Thl. H_2O bei 15°.

Mangan und Calcium.

Calciummanganite. A. *Wasserfreie.* $CaO.5MnO_2$, unlösl., schwarzes, krystallinisches Pulver, entsteht bei Rothglut aus $KMnO_4$ und $CaCl_2$ und bleibt nach dem Ausziehen mit H_2O zurück (Risler, Bl. [2] 30. 11). Entsteht bei Einhaltung bestimmter T. auch durch

Erhitzen von $CaCl_2 + CaO$ mit $MnCl_2$ bei Luftzutritt (Rousseau, C. r. **101**. 167). — $CaO . 3MnO_2$, aus $CaCl_2 + CaO$ und $MnCl_2$ in derselben Weise von Rousseau (l. c.) erhalten wie das vorhergehende Salz, jedoch bei niedrigerer T. — Durch blosse Aenderung der T. vermochte derselbe auch $CaO . 2MnO_2$, $CaO . MnO_2$ und $2CaO . MnO_2$, sämmtlich kryst. Verbindungen, darzustellen. Das an Ca reichste Salz entsteht bei Weissglut, die anderen bei um so niedrigeren T., je manganreicher sie sind.

B. *Wasserhaltige* $CaO . MnO_2 + xH_2O$, braunschwarzer Niederschlag, entsteht beim Eingiessen von $Mn(NO_3)_2$ in sehr überschüssigen Chlorkalk; die Flüss. muss auch nach der Fällung noch alkalisch sein (Gorgeu, A. ch. [3] **66**. 158). Die Bildung von Calcium-Manganomanganiten von komplexer Zusammensetzung, wahrscheinlich Gemenge einer Anzahl von verschiedenen Verbindungen, findet beim Weldon'schen Braunsteinregenerirungsverfahren und den verschiedenen Modifikationen desselben statt. (Siehe bei Cl I. S. 467; auch Weldon, B. **3**. 873; **8**. 168; J. **1867**. 911; **1869**. 1031; **1874**. 1098; Ch. N. **20**. 109; Beilage zur letzten Nummer **1871**; D. **201**. 354; Monit. scientif. [3] **4**. 891; Lamy, Bl. soc. d'encour. **1877**. 428; E. Kopp, Monit. scientif. **1870**. 115; J. **1870**. 1110; Wagner und Schenk, W. **1869**. 182; Odling, Ch. N. **23**. 210; Lemoine, A. Min. [7] **3**. 5; J. **1873**. 1011; Lunge, D. **201**. 354; **215**. 157; **236**. 231 und 236; Post, B. **12**. 1454, 1537; **13**. 50, 53; D. **236**. 225, 235; Verh. d. Ges. z. Bef. d. Gewerbefl. **58**. 468; **60**. 297; Jesler, D. **215**. 446; **239**. 74; Kuhlmann, B. **8**. 167; J. **1875**. 1050; Mylius, Hofmann's Ber. über d. Entw. d. chem. Ind. Braunschweig 1875. I. 113.)

Calciummanganat soll nach Delaurier als brauner Körper beim Erhitzen von Manganoxyden mit $Ca(OH)_2$ an der Luft entstehen (Ch. N. **20**. 240), während Chevillot und Edwards, Forchhammer (Ann. Phil. **16**. 130), Fromherz (Schw. **41**. 257; P. A. **31**. 677) das Salz nach den zur Darstellung der Alkalimanganate üblichen Methoden nicht erhielten.

Calciumpermanganat $Ca(MnO_4)_2 + 5H_2O$, aus $CaCl_2$ und $AgMnO_4$, krystallinische Masse (Mitscherlich, Aschoff).

Mangan und Strontium.

Strontiummanganite. $SrO . 5MnO_2$, schwarzes Pulver, weniger gut kryst. als das analoge Ca-Salz, wurde wie dieses gewonnen (Risler l. c.). — $SrO . 2MnO_2$ und $SrO . MnO_2$ wurden von Rousseau aus $SrCl_2$, $Sr(OH)_2$ und $MnCl_2$ erhalten, erstere Verbindung bei niedrigerer T. als die zweite. Das Dimanganit ist nur zwischen 1000 und 1100° beständig; bei niedrigerer und bei höherer T. wird es in das Monomanganit umgewandelt. Bei Weissglühhitze wird es durch den Luftsauerstoff in $SrMnO_4$ übergeführt.

Strontiummanganat $SrMnO_4$, blaugrün, in H_2O unlösl., entsteht durch Glühen von gleichen Theilen $Sr(OH)_2$ und MnO_2 (Chevillot und Edwards, A. ch. **4**. 287; **8**. 337) oder von 1 Thl. MnO_2 und 2 Thln. $Sr(NO_3)_2$ an der Luft (Fromherz).

Strontiumpermanganat $Sr(MnO_4)_2 + 4H_2O$, aus $SrCl_2$ und $AgMnO_4$, krystallinische Masse (Aschoff, Fromherz).

Mangan und Barium.

Bariummanganite. $BaO.5MnO_2$ (Risler, Rousseau), $BaO.2MnO_2$, $BaO.MnO_2$ (Rousseau), Darstellung und Verhalten wie bei obigen Strontiummanganiten.

Bariummanganat $BaMnO_4$ entsteht als blauer Niederschlag auf Zusatz eines lösl. Ba-Salzes zu einer Lsg. von K_2MnO_4. Nach Gorgeu (C. r. **110**. 958) auch durch Einwirkung von H_2O_2 auf $Ba(MnO_4)_2$ in Lsg.; doch mischt sich leicht Bariummanganit bei.

Bariumpermanganat $Ba(MnO_4)_2$, schwarze Nadeln, rhombisch, luftbeständig, isomorph mit H_2O-freiem Na_2SO_4, Na_2SeO_4, Ag_2SO_4, Ag_2SeO_4 (Mitscherlich). Man leitet CO_2 in H_2O, welches $BaMnO_4$ suspendirt enthält, und verdampft nach dem Filtr. bis zur Kryst. Fromherz, Wöhler, Mitscherlich). Aus $BaCl_2$ und $AgMnO_4$ (Aschoff).

Mangan und Magnesium.

Magnesiummanganit, $2MgO.MnO_2$ aus $MgCl_2$ und $MnCl_2$ beim Glühen unter Luftzutritt: $2MgCl_2 + MnCl_2 + 2O_2 = 2MgO.MnO_2 + 3Cl_2$ (Weldon, siehe bei Cl I. S. 469; auch Lemoine, A. Min. [7] 3. 5; J. **1873**. 1011). Ein H_2O-haltiges Magnesiummanganit entsteht durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf eine gemischte Lsg. eines Mg- und Mn-Salzes (Volhard).

Magnesiumpermanganat $Mg(MnO_4)_2 + 6H_2O$, leicht zerfliessliches Kryst. aus $MgSO_4$ und $Ba(MnO_4)_2$.

Mangan und Zink.

Zinkpermanganat $Zn(MnO_4)_2 + 6H_2O$, zerfliessliche Masse aus $Ba(MnO_4)_2$ und $ZnSO_4$ (Aschoff, Mitscherlich, Giles, Ch. N. **15**. 204).

Mangan und Cadmium.

Cadmiumpermanganat $Cd(MnO_4)_2 + 7H_2O$, ziemlich luftbeständig (Aschoff). Aus $CdSO_4$ und $Ba(MnO_4)_2$.

Mangan und Blei.

Bleihyperoxydmanganhyperoxyd, $PbO_2.4MnO_2$, schwarzer Niederschlag aus überschüssiger Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ durch PbO_2 in Kochhitze (Gibbs und Parmann, J. **1865**. 712).

Bleimanganat. $PbMnO_4 + 2H_2O$, chokoladebrauner Niederschlag, soll nach Jolles (Ch. C. **1888**. 58) durch Fällung von Bleiacetat mit $KMnO_4$ entstehen. Es gibt, in H_2O suspendirt, leicht O ab und wird zu $PbMnO_3$, das, an der Luft geglüht, in $PbMnO_4$ zurückverwandelt wird.

Bleipermanganat, ist nicht isolirbar, da es schon in der Lsg. in PbO_2 und MnO_2 zerfällt (Aschoff, Jolles).

Mangan und Kupfer.

Kupferoxydmanganoxyd $3CuO . Mn_2O_3$ entsteht beim Eintropfen von $MnCl_2$ in eine mit KOH versetzte Lsg. von Kupferoxydammoniak. Schwarzer, bei 100° getrocknet brauner Niederschlag (Schneider, Am. 9. 261).

Kupferpermanganat $Cu(MnO_4)_2 + 8H_2O$, zerfliessliche Masse, aus $CuSO_4$ und $Ba(MnO_4)_2$ (Aschoff, Mitscherlich).

Mangan und Silber.

Als **Silberoxydulmanganoxyd** $Ag_4O . Mn_2O_3$ sieht H. Rose (P. A. **101**. 229; vergl. Wöhler, P. A. **41**. 344) die schwarze, pulverige Substanz an, die beim Eingiessen von $MnSO_4$-Lsg. in ammoniakalische Silberlsg. oder bei Digestion von Ag_2O mit $MnSO_4$-Lsg. in der Wärme (in letzterem Falle braun) entsteht,

als **Silberoxyduloxydmanganoxyd** $Ag_4O . 2Ag_2O . Mn_2O_3$ die rein schwarze Verbindung, die durch Einwirkung von $MnSO_4$ auf Ag_2O bei gewöhnlicher T. entsteht.

Silbermanganit, Ag_2MnO_3 entsteht nach Gorgeu (C. r. **110**. 958) als brauner Niederschlag bei gemässigter Einwirkung von H_2O_2 auf eine kalt ges. Lsg. von $AgMnO_4$.

Silberpermanganat $AgMnO_4$ scheidet sich aus gemischten warmen konz. Lsgn. von $KMnO_4$ und $AgNO_3$ in schönen monoklinen Kryst. von scheinbar rhombischem Habitus aus. Lösl. in 109 Thle. H_2O (Mitscherlich, P. A. **25**. 310). Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen (Martenson, J. **1873**. 274). Eine explosive Verbindung von $AgMnO_4$ mit NH_3 erhielt Klobb (C. r. **103**. 384) beim Versetzen von ammoniakalischer Lsg. von $KMnO_4$ mit $AgNO_3$ als violetten kryst. Niederschlag.

Mangan und Quecksilber.

Mercuripermanganat, sehr zersetzlich, nicht isolirbar (Aschoff).

Mangan und Bor.

Bormangan MnB_2, aus Mn_3C und B_2O_3 durch Erhitzen im Kohletiegel erhalten: $Mn_3C + 3B_2O_3 + 8C = 3MnB_2 + 9CO$. Zersetzlich durch H_2O

bei 100°, durch Alkalilaugen bei niedrigerer T., durch HCl bei Rothglut, durch verd. Säuren bei gewöhnlicher T., immer unter Bildung von H. $HgCl_2$ und H_2O bilden rasch $MnCl_2$, H_3BO_3 und HCl (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 9. 65; J. 1875. 212).

Manganoborat, weisser Niederschlag, aus Manganosalzen und Borax, zersetzt sich durch H_2O zu $Mn(OH)_2$, lösl. in $MgSO_4$, in dessen Gegenwart es auch nicht herausfällt (Joulin, A. ch. [4] 30. 272. Siehe auch Tissier, C. r. 39. 192; 45. 441; Laurent, Gmelin. 5. Aufl. 2. 534).

Mangan und Aluminium.

Aluminiumpermanganat, sehr zersetzlich, nicht isolirbar (Aschoff).

Manganlegirungen.

Manganzink soll nach Bull (B. 1890. 215) entstehen, wenn Mn längere Zeit in einem Bade von geschmolzenem Zn, dem 2 bis 6% P oder As zugesetzt wurden, belassen wird.

Kupfermangan mit 10 bis 30% Mn erhält man durch sechs- bis achtstündiges Glühen von 1 Thl. geglühtem Braunstein und 2 Thln. Kupferhammerschlag mit der entsprechenden Menge Holzkohle im Graphittiegel, anfangs im Wind-, schliesslich im Gebläseofen (Gersdorff, Muspratt Chemie. 3. Aufl. 4. 1127; Gersdorff und Jaworsky, A. W. 63. 453; Schrötter ibid. und D. 210. 255; Allen, Ch. N. 22. 194). Prieger erh. das Gemenge von Cu, MnO_2 und Kohle unter einer Decke von $CaFl_2$, NaCl oder Kohlenlösche im Graphittiegel zur Weissglut (Ch. C. 1865. 792). Terreil (J. 1874. 269) erhielt Cu-Mn-Legirungen durch Erhitzen von $MnCl_2$ mit Cu. Dick (B. 18. c. 39) erhielt Mangankupfer durch Zusammenschmelzen von Siliciumeisenmangan mit Cu. Dabei sonderte sich Siliciumeisen als Schicht ab.

Die Legirung mit 25% Mn ist in der Kälte sehr elastisch und lässt sich walzen, in der Hitze sehr hart und brüchig (Allen); mit 18% Mn ist sie selbst in der Kochhitze wenig angreifbar durch verd. H_2SO_4 und HCl, leicht durch HNO_3 (Schrötter); die Legirung mit 15% Mn ist grau, leichtflüss., brüchig, sehr hart; die mit 12% ist noch sehr hart und spröde, auf dem frischen Bruche grau, bald messinggelb; die Legirungen mit 3 bis 8% Mn sind dehnbar und weich; sie lassen sich wie Messing verarbeiten (Valenciennes, C. r. 70. 607; D. 177. 303; 191. 516). Nach Gersdorff bildet 1 Thl. Mn mit 4 Thln. Cu eine röthlichweisse Legirung.

Mangankupferzink. Eine Manganbronze bestand nach Gintl (D. 224. 653) aus 15 Thln. Cu, 4 Thln. Mn, 1 Thl. Zn und Spuren von Fe, Sn, Si. Parkes (Muspratt 3. Aufl. 4. 1127) erhielt eine silberweisse, bei Rothglut walz- und hämmerbare Legirung aus 70 Thln. Cu, 30 Thln. Mn und 20 bis 35 Thln. Zn; Delatot (Muspratt l. c.) eine ebensolche durch Zusammenschmelzen von 80 Thln. Cu, 2 Thln. MnO_2 und 1 Thl. $Ca_3(PO_4)_2$ und Zusatz von 18 Thln. Zn nach Entfernung der Schlacke.

Mangankupferzinn ist eine von der White-Brass-Compagnie in Southwark in den Handel gebrachte Manganbronze, die aus gewöhnlicher Bronze durch Zusatz von Mn erzeugt werden soll (D. **221**. 334). Ihr Bruch ist feinkörnig, ihre Farbe glänzend, gutem Kanonenmetalle ähnlich. Gegossen, erreicht sie gutes Stabeisen in der absoluten Festigkeit und Dehnbarkeit und übertrifft es an Elastizität. Durch Schmieden wird die absolute Festigkeit grösser als die des besten Stabeisens.

Manganamalgam entsteht unter Entwickelung von H durch Einwirkung von Natriumamalgam auf konz. Lsg. von $MnCl_2$ als eine dickflüssige Masse, die schon mit H_2O, noch mehr mit verd. Säuren und stürmisch im Kontakt mit Pt H entwickelt. Trocken erh., zeigt es die Anlauffarben des Stahls (Böttger, J. pr. **12**. 350). Scheidet aus $MnSO_4$-Lsg. $Mn(OH)_2$ und H ab (Böttger, J. pr. **3**. 283), gibt mit H_2O und Luft geschüttelt O_3 (Schönbein, J. **1861**. 95). Moissan erhielt (C. r. **88**. 4) ein in Nadeln kryst. Manganamalgam, indem er $MnCl_2$-Lsg. mit Hg als negative Elektrode elektrolysirte.

Manganaluminium. Terreil erhielt (Bl. [2] **21**. 289; J. **1874**. 269) durch Glühen von Al mit $MnCl_2$ eine Glas ritzende Legirung Mn_3Al; Michel (Verb. d. Al mit den Metallen. Göttingen **1860**. 26; A. **115**. 102) erhielt durch Zusammenschmelzen von 10 g $MnCl_2$, 30 g (KCl + NaCl) und 15 g Al und Einlegen des Regulus in verd. HCl, welche Al löste, $MnAl_3$. Die Legirung enthielt jedoch Fe. Wird von kalter konz. HNO_3 nicht, wohl aber von heisser, sowie auch von konz. HCl leicht gelöst. Selbst verd. Lsg. von NaOH entzieht ihr das Al.

Zeisel.

Eisen.

Fe; AG. 55,88; W. 2, 4, 6 (?)

Geschichtliches. Fe wurde seit den ältesten Zeiten, jedenfalls aber erst später als Cu und seine Legirungen, benutzt (Bibel, Homer, Plinius, Herodot). Den ersten Anstoss zu seiner Verwendung mögen Funde von Meteoreisen gegeben haben. Wenigstens fand Ross 1819 bei den Eskimos aus Meteoreisen gefertigte Werkzeuge vor. Aus seinen Erzen scheint Fe schon sehr früh an verschiedenen Orten in ähnlich primitiver Weise vermittelst Glühen mit Kohle gewonnen worden zu sein, wie dies von den Negern Innerafrikas noch jetzt geschieht. Auf dem armenischen Hochlande, einem der ältesten Ausgangspunkte der Eisenindustrie, wurde hierzu Magnetit, im nördlichen Europa Sumpferz verwendet. Auch den Ureinwohnern Amerikas war der Gebrauch des Fe zur Zeit der Entdeckung dieses Welttheiles bekannt. Die Alten kannten nur Schmiedeeisen und Stahl Die Gewinnung des Gusseisens vermittelst des Hochofens ist im 16. Jahrh. von Deutschland ausgegangen.

Mit der Ursache der Verschiedenheit von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen haben sich Basilius Valentinus, Agricola, Libavius (1606), Lemery (1675), Stahl, Réaumur (1722), Brand (1751), Bergmann (1781, de analysi ferri Opusc. 3. 1), Rinmann (Gesch. d. Eisens und seiner Verwendungen; übers. v. Georgi, Berlin 1785), Vandermonde und Berthollet (1786), Guyton de Morveau (1786), Kirwan (1787), Monge (1788), Clouet (1799) beschäftigt. Bergmann erkannte zuerst, dass Gusseisen mehr Graphit als Stahl und dieser mehr als Schmiedeeisen enthält. Nach Monge, Vandermonde und Berthollet enthalten alle Eisensorten Kohle und O, und zwar Schmiedeeisen am wenigsten. Clouet wies nach, dass im Schmiedeeisen kein O enthalten sei. An der Meinung, dass Gusseisen O enthalte, hielten einzelne Chemiker noch zu Beginn des 18. Jahrh. fest (Kopp, Gesch. d. Ch. IV. 137; Gmelin-Kraut 1875. III. 295).

Vorkommen. Tellurische Funde von gediegenem Fe sind sehr selten (Reuss, A. W. **25**. 541, J. **1858**. 677; Genth, Sill. [2] **28**. 246, J. **1859**. 769; Kromayer, J. **1862**. 706; Seebach, Z. d. deutsch. geol. G. **12**. 189). Classen (B. **1890**. 951) fand in natürlichem kryst.

Pt vom Ural ca. 12% Fe. Verbreiteter, wenn auch der Menge nach spärlich, ist Meteoreisen (Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie), welches stets Ni, daneben auch kleinere Mengen von P, S, Mn, Co, Cr enthält. Ungemein verbreitet kommt Fe in Form von Verbindungen vor, und zwar im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche. Abgesehen von den hüttenmännisch wichtigen eigentlichen Eisenerzen: Magneteisenstein Fe_3O_4, Rotheisenstein und Eisenglanz Fe_2O_3, den hydratischen Eisenoxyden, die gewöhnlich unter der Bezeichnung Brauneisenstein zusammengefasst werden ($H_6Fe_2O_6$, $H_4Fe_2O_5$, $H_6Fe_4O_9$, $H_2Fe_2O_4$, $H_2Fe_4O_7$), dem Spatheisenstein $FeCO_3$ und dem Pyrit FeS_2 finden sich neben anderen Metallverbindungen Verbindungen des Fe als wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralien und treten besonders häufig anhydrisches und hydratisches Eisenoxyd, sowie Eisensilikate als zufällige Beimengungen auf. Das tellurische H_2O enthält fast immer mindestens Spuren von Fe-Verbindungen, die sogen. Stahlwasser etwas mehr in Form von Ferrobikarbonat. Fe ist ein wesentlicher, wenn auch in seiner relativen Menge zurücktretender Bestandtheil des rothen Blutfarbstoffes und findet sich in allen Pflanzenaschen vor. Ohne die Gegenwart von Eisenverbindungen vermögen die grünen Pflanzen kein Chlorophyll zu bilden.

Darstellung. a) Chemisch reines Fe wird erhalten: 1. aus Roheisen durch, zum Schluss oxydirendes, Schmelzen im Kalktiegel vermittelst der Knallgasflamme, wobei die fremden Bestandtheile, C, Si, S, P, Mn u. s. w., theils als gasförmige Verbrennungsprodukte entweichen, theils als geschmolzene Oxyde und Silikate vom Kalk eingesaugt werden (Troost, Bl. [2] 9. 250). — 2. Durch Reduktion von Fe_2O_3 mittelst H in der Glühhitze wird schwammiges oder pulveriges Fe erhalten, welches, um kompakt zu werden, vor dem Knallgasgebläse im Kalktiegel geschmolzen werden muss (Thibergier, J. pharm. [3] 8. 132; Soubeiran und Dublanc, ibid. [3] 4. 187; Gaultier de Claubry, Ch. C. **1859**. 215; Deschamps, J. pharm. [3] **38**. 250; Dusort, ibid. [3] 39. 415; Luca, C. r. **51**. 333, **52**. 202; Wöhler, A. **94**. 125, **95**. 192; Mathiessen und Szczepanowski, Ch. N. **18**. 114, **20**. 501). Die Reduktion erfolgt nach Moissan (C. r. **84**. 1296) stufenweise: bei 350° wird Fe_2O_3 zu Fe_3O_4, bei 500° zu FeO und erst bei 600° zu metallischem Fe reduzirt. Das aus dem Eisenoxalate dargestellte Oxyd bleibt im H-Strome bei 270 bis 280° unverändert, wird zwischen 280 bis 300° zu Oxydul und beim Sied. des Hg zu Metall reduzirt (Siewert, J. **1864**. 265). Auch Magnus fand die Reduktions-T. des Fe im Gegensatze zu Moissan in der Nähe von 350°. Die Reduktion von verschieden O-reichen Oxyden des Fe durch H erfolgt bei verschieden hohen T., so die verschieden dargestellten Formen des Fe_2O_3 bei 245 bis 260°, die des Fe_3O_4 bei 290° (Wright und Luff, Soc. **33**. 504; Ch. N. **38**. 238; vergl. P. A. **136**. 51). Statt H lässt sich, wie dies ja bei der hüttenmännischen Gewinnung des Fe eigentlich immer geschieht, CO als Reduktionsmittel verwenden. Nach Wright und Luff (l. c.) wirkt dieses sogar bei merklich niedrigerer T. auf die Oxyde des Fe als H. Die Reduktion des Fe_3O_4 durch H ist wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion innerhalb bestimmter T. eine begrenzte (siehe I. S. 362). Bei der Darstellung von Fe aus

Ferrokarbonat oder Ferrooxalat durch Erhitzen in H (Wöhler, A. **95.** 192) wird eigentlich das FeO reduzirt, welches intermediär entsteht. — 3. Durch Erhitzen von $FeCl_2$ in H (Peligot, C. r. **19.** 670) oder in Zn-Dampf (Poumarède, C. r. **29.** 518). — 4. Durch mässiges Erhitzen von Stickstoffeisen etwa bis zur Schmelz-T. des Pb in H (Stahlschmidt, P. A. **125.** 37) oder Glühen von Eisenwasserstoff bei Ausschluss von O (Lenz, Ch. C. **1870.** 188). — 5. Durch Reduktion von Ferrooxalat mit trockenem Ferrocyankalium und K_2CO_3 in der Glühhitze (Zängerle, Rep. Pharm. N. F. 6. 27; Engelhardt, Z. **1861.** 238). — 6. Die durch Elektrolyse einer gemischten Lsg. von $FeSO_4$ und NH_4Cl von Böttger (Vers. f. chem. u. phys. Vorles. Frankfurt **1846.** 17) erhaltene, wie Fe aussehende Substanz ist Stickstoffeisen (vergl. Klein, Soc. d'encouragement **1868.** 286; Jacobi, ibid., Varrentrapp, D. **187.** 152; Stammer, ibid. **190.** 116, 256; Lenz, Acad. Petersb. **14.** 337); das in derselben Weise von Lenz aus einer gemischten Lsg. von $FeSO_4$ und $MgSO_4$ erhaltene Fe enthält, neben CO, CO_2 und N, hauptsächlich H occludirt und wird erst durch die unter 4. angegebene Behandlung zu reinem Metall (Lenz). — 7. Beim Durchleiten von Eisencarbonyl enthaltendem CO durch ein auf 200 bis 350° erh. Glasrohr oder durch Erhitzen einer Lsg. von Eisencarbonyl in schweren Kohlenwasserstoffen vom Sied. 250 bis 300° auf 180° (Mond und Quincke, Ch. N. **63.** 301; Ch. C. **1891.** II. 249).

b) Das hüttenmässig dargestellte Roheisen ist unreines Kohlenstoffeisen. Ueber seine Gewinnung sowie seine Umwandlung in Stahl und Schmiedeeisen siehe „Eisen und Kohlenstoff". Weiches Schmiedeeisen ist reineres, besonders C-armes Metall, welches durch Entkohlung von Roheisen gewonnen wird.

Eigenschaften des reinen Metalls. Reines Fe in der feinst vertheilten Form, wie es durch bei möglichst niedriger T. durchgeführte Reduktion von Eisenoxyden, Eisenoxalat, $FeCO_3$, gewonnen wird, bildet ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, welches durch stärkeres Erhitzen in einem indifferenten Medium die Selbstentzündlichkeit verliert, dabei grau wird und dann unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Kompaktes, reines Fe ist silberweiss und sehr politurfähig. Das aus $FeCl_2$ mit H reduzirte wird in regulären, glänzenden Octaëdern, das aus $FeCl_2$ mittelst Zn gewonnene in dendritischen Formen erhalten, mitunter erscheint es in hohlen Tetraëdern (Peligot, vergl. bezüglich Krystallform des Fe Fuchs, A. **84.** 257).

Reines Fe ist weicher als das reinste, weiche Stabeisen, das ihm übrigens unter den technischen Fe-Sorten am nächsten kommt; es lässt sich selbst in dicken Stücken ohne Schwierigkeit mit dem Messer schneiden. Das durch Glühen von elektrolytisch dargestelltem Eisenwasserstoff im Vakuum gewonnene Metall besitzt die Härte 4,5. Immerhin ist es unter den duktilen Metallen das härteste (Calvert und Johnson, D. **152.** 129). An Zähigkeit kommen ihm nur Co und Ni nahe. Es lässt sich zu sehr feinem Draht strecken, aber nicht sehr dünn aushämmern. SG. 7,85 bis 7,88.

Linearer Ausdehnungskoeffizient von pulverigem, durch H aus Fe_2O_3 gewonnenem, stark komprimirtem Fe bei 40° = 0,00001188, der bei einer T.-Erhöhung von 1° erfolgende Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten

im Mittel 2,05 $\times$ 10^{-8} und die Verlängerung der Längeneinheit bei Erwärmung von 0 bis 100° 0,001208 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Durch selbst geringfügige Verunreinigungen wird der thermische Ausdehnungskoeffizient beträchtlich verändert. Verschiedene Beobachter fanden daher bei Fe-Sorten verschiedener Reinheit abweichende Werthe: Dulong und Petit (A. ch. [2] 7. 113) zwischen 0 und 100° 0,00001182; Kopp (A. 81. 1; P. A. 86. 156) zwischen 13 und 100° 0,00001233; Glatzel (P. A. 160. 197) zwischen 16 und 100° 0,00001387; Dulong und Petit zwischen 0 und 300° 0,00002479; Fizeau (C. r. 68. 1125; P. A. 138. 26) für weiches zu Elektromagneten bestimmtes Fe bei 40° 0,00001210, bei 50° 0,00101228; für graues Gusseisen bei 40° 0,00001061, bei 50° 0,00000075; für Huntsman-Stahl bei 20° 0,00001018, bei 30° 0,00001038, bei 50° 0,00001077 (A. ch. [4] 2. 143); für französischen Gussstahl, hart 0,00001322 bei 40°, 0,00001362 bei 50°, angelassen, 0,00001101 bei 40°, 0,00001113 bei 50°; für englischen Gussstahl, angelassen, 0,00001095 bei 40°, 0,00001110 bei 50° (C. r. 68. 1125); Glatzel für Stahl zwischen 16 und 100° 0,00001256 (l. c.). Dass sich Fe auch im gegossenen Zustande nach allen Richtungen gleich ausdehnt, beweist, dass es regulär kryst. (Fizeau).

Reines Fe schmilzt bei 1550° (Pouillet, C. r. 2), bei 1587° (Daniell, Phil. Trans. 1830), nach Pictet (C. r. 88) bei 1600°, nach Bloxam (Metals S. 10) bei 1804°, nach Carnelley (B. 1879. 441) bei 1804°, nach Mackenzie bei 158° Wedgwood. Bei noch höherer T. verdampft es. So entsteht, wenn man den elektrischen Strom des Hare'schen Dephlagrators mittelst Kohlespitzen durch im Vakuum befindliches Fe leitet, Fe-Dampf, der beim raschen Einlassen von Luft unter blitzartiger Lichterscheinung verbrennt. Bei Rothglut ist reines Fe schweissbar.

Die spez. Wärme beträgt nach Regnault 0,1138, nach Byström (Landolt, Physik.-chem. Tabellen. Berlin 1883. 177) bei 0° 0,11164, bei 50° 0,112359, bei 100° 0,113975, bei 200° 0,118821, bei 300° 0,126719, bei 1400° 0,403149. Die innere Wärmeleitungsfähigkeit (K) des Fe beträgt 14,85, die äussere 0,00266 (ausgedrückt in mg, mm, u. sec. und ermittelt bei einer mittleren T. des Fe-Stabes von 39,23°) (Weber, J. 1872. 99). Angström (P. A. 118. 423) fand für K bei 0° 19,88, bei 100° 14,17; Neumann (A. ch. [3] 66. 183) bei 0° (?) 16,38; Lorenz (P. A. [2] 13. 422) bei 0° 16,65, bei 100° 16,27; Forbes (Edinb. Trans. 24. 73) bei Schmiedeeisen bei 0° 20,70, bei 50° 17,72, bei 100 15,67, bei 150° 15,47, bei 200° 13,57, bei 275° 12,47; Kirchhoff und Hansemann (P. A. [2] 9. 1) bei Puddelstahl bei 15° 14,18, bei Bessemerstahl bei 15° 9,64 (P. A. [2] 13. 406), bei einer zweiten Puddelstahlsorte bei 15° 13,75 (P. A. [2] 13. 406).

Fe besitzt ein sehr linienreiches Spectrum; als die hellsten Linien desselben bezeichnet Kirchhoff die mit den Wellenlängen 6490, 6399, 5614, 5601, 5585, 5572, 5454, 5446, 5429, 5371, 5327, 5269, 5268, 5232, 5226, 4956, 4920, 4890, 4404, 4325, 4307. Thalén fügte ihnen noch die in Violett befindlichen Linien 4187, 4143, 4132, 4071, 4063, 4045 und Cornu eine grosse Zahl von Linien in Ultraviolett hinzu (vergl. Huggins, Phil. Trans. 154. 139; Watts, Index of Spectra. London 1872; Mascart, Ann. de l'éc. norm. [1] 4. 7; Thalén, Determinat. des longueurs d'onde det raies métalliques. Upsala 1868). Aus der Beobachtung,

dass in den Spectren der Sonnenflecke und Sonnenfackeln nur einzelne Linien in Bewegung erscheinen, während die übrigen in Ruhe verbleiben, schloss Lockyer (Phil. Trans. **164**. 179; Proc. R. Soc. 28. 157), dass Fe ein zusammengesetzter Körper und auf der Sonne im dissociirten Zustande vorhanden sei. Der Fe-Dampf lässt nach Lockyer und Roberts (Proc. R.. Soc. 23. 344) eine continuirliche Absorption in Blau erkennen.

Den Leitungswiderstand des Fe fand Mathiessen (J. **1858**. 108) zu 0,099 (bezogen auf den des Hg), die Leitungsfähigkeit zu 10. Siemens bestimmte die elektrische Leitungsfähigkeit (bezogen auf Hg von 0°) bei 0° zu 8,3401 (P. A. **110**. 1); Benoit (C. r. **76**. 342) zu 7,861; Landolt (Physik-chem. Tabellen 231) gibt für 0° und 100° die Werthe 9,685 bezw. 6,803 an, welche aus den von Lorenz (P. A. [2] **13**. 422) ermittelten Zahlen für die absolute Leitungsfähigkeit berechnet sind unter der von Lorenz gemachten Annahme, dass 1 Quecksilbereinheit $= 0{,}9337 . 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}$. Die elektrische Leitungsfähigkeit des geglühten Stahls fand Benoit bei 0° zu 8,704, Kirchhoff und Hansemann die des Puddelstahls bei 15° zu 6,803, des Bessemerstahls bei 15° zu 4,060. Bei einer Erwärmung von 0° auf 100° nimmt die Leitungsfähigkeit um mehr als 38% ab, während die Abnahme für eine Anzahl anderer Metalle konstant = 29% gefunden wurde (Mathiessen und Vogt, P. A. **118**. 437; **115**. 353). Beim Erhitzen auf 180° verdoppelt, auf 430° vervierfacht, auf 860° verneunfacht sich der Leitungswiderstand des Fe gegenüber dem bei 0° vorhandenen (Benoit, J. **1874**. 136). Auch bei längerem Durchleiten des Stromes durch Fe wird der Widerstand um ein Geringes, ca. 0,001, vermehrt.

Reines Fe ist nur temporär magnetisirbar. Es besitzt ein Maximum der Magnetisirbarkeit, welches jedoch nur unter der Wirkung von Induktionskräften erreicht werden könnte, die praktisch nicht herstellbar sind. Dieses Maximum nimmt zwischen 10° und 220° mit steigender T. langsam ab (Rowland, Phil. May. [4] **46**. 140; **48**. 321; J. **1875**. 115). Durch Reduktion mittelst H gewonnenes Fe leitet nach Huggins und Draper (Edinb. Phil. J. N. F. **18**. 365) die Elektrizität nicht.

Fe absorbirt bei höherer T. und im geschmolzenen Zustande leicht Gase, namentlich H (I. S. 372) und CO. Beim Glühen von dünnem Fe-Draht im Vakuum entweichen 7 bis 8 Vol. Gas, zu zwei Drittel aus CO bestehend. Noch dünnerer Draht lieferte unter denselben Umständen 12,5 Vol. Gas. Rothglühendes Fe absorbirte 4,15 Vol. CO (Graham, A. Suppl. **5**. 1; P. A. **129**. 548). Durch diese Fähigkeit, CO und H aufzunehmen und an ein davon freies Medium in der Glühhitze abzugeben, erklärt sich die von Saint Claire Deville und Troost (C. r. **57**. 965, **59**. 102; P. A. **122**. 331; A. **130**. 254) beobachtete Permeabilität des glühenden Fe gegen diese Gase. Mit CO gesättigtes Fe weicht in seinen Eigenschaften wenig vom gewöhnlichen Fe ab; es lässt sich jedoch durch Abschrecken nicht härten. Das vom Eisenmeteoriten von Lenarto eingeschlossene Gas, dem Vol. nach das zehnfache des Fe, enthielt nach Odling (Ch. N. **16**. 32, 63; J. **1867**. 89) neben geringen Mengen von CO und N 85,5% H. Graham (P. A. **131**. 151; J. **1867**. 1045) hatte daraus 2,85 Vol. durch Glühen im Vakuum ausgetrieben mit 85,68% H, 4,46% CO und 9,86% N. Da Schmiede-

eisen bei dem Drucke von 1 Atm. nur 1 Vol. H absorbirt, muss sich nach Graham das Lenartoeisen in einer dichteren Atm. von H mit diesem Gase gesättigt haben.

Atomgewicht. Meyer und Seubert (Die Atomgew. d. Elem., Leipzig 1883) berechnen aus den älteren Angaben folgende Werthe: Berzelius durch Ueberführung in Oxyd (Lehrb. 3. 1220; Gilb. **7**. 313; P. A. 8. 185) 54,10, Berzelius (A. **50**. 432) durch Ueberführung in Nitrat und weiterhin in Oxyd 55,86, Svanberg und Norlin (A. **50**. 432; P. A. **62**. 270) durch Reduktion von Fe_2O_3 mittelst H 55,95, Erdmann und Marchand ebenso (J. pr. **33**. 5; A. **52**. 212) 55,86, Maumené (A. ch. [3] **30**. 380; A. **76**. 220; J. pr. **51**. 350) durch Ueberführung in Hydroxyd und weiterhin in Oxyd 55,86, Rivot (A. ch. [3] **30**. 192; A. **78**. 214; J. pr. **51**. 314) durch Reduktion von Fe_2O_3 mittelst H 54,12, Dumas (A. ch. [3] **55**. 157; A. **113**. 26) durch Titration von $FeCl_2$ mit Silberlsg. 55,84, durch Titration von Fe_2Cl_6 mittelst Silberlsg. 56,18. Meyer und Seubert selbst entscheiden sich für das AG. 55,88.

Werthigkeit. Durch die D. des Eisenchlorürs (siehe dieses), die der Formel $FeCl_2$ entspricht, ist die Zweiwerthigkeit des Fe sichergestellt. Eisenchlorid zeigt oberhalb seines Sied. eine für die Formel Fe_2Cl_6, bei höherer T. eine für $FeCl_3$ sprechende D. Gibt man die Formel Fe_2Cl_6 zu und nimmt darin die beiden Eisenatome durch je eine W. verbunden an, so würde das Element in den Verbindungen vom Eisenchloridtypus (Ferriverbindungen, Eisenoxydverbindungen) vierwerthig erscheinen. Aus der hypothetischen Eisensäure H_2FeO_4 liesse sich — indess mit sehr geringer Sicherheit — die Sechswerthigkeit des Fe ableiten. Schlüsse auf die W. des Fe aus dem flüchtigen $Fe(CO)_7$ zu ziehen scheint verfrüht, so lange die Konstitution dieser Verbindung nicht genauer bekannt ist.

Chemisches Verhalten. Das Fe ist um so reaktiver, in je feinerer Form es dargestellt ist. Während kompaktes Fe an trockener Luft in der Kälte unverändert bleibt, entzündet sich das aus Fe_2O_3 oder Eisenoxalat bei möglichst niedriger T. mittelst H reduzirte und darin erkaltete an der Luft von selbst (Magnus, P. A. 3. 81, **6**. 509; Stromeyer, P. A. 6. 471); während jenes in H_2O (oder feuchter Luft) nur im Verlaufe längerer Zeit sich in hydratisches Eisenoxyd (siehe III. S. 299 und 303) umwandelt und dabei das H_2O unmerklich langsam, wenn überhaupt, zersetzt und selbst in der Kochhitze keine merkliche Menge H entwickelt, entbindet mittelst H reduzirtes Fe zwar noch nicht bei 50 bis 60° (Wanklyn und Carius, A. **120**. 69), wohl aber aus siedendem H_2O relativ energisch H. Nach Ramann (B. **14**. 1433; Hall und Guibourt) wurden so durch 10 g Fe in einer Stunde 12 ccm des Gases gewonnen. In Berührung mit elektronegativen Substanzen wie Hg oder Eisenoxyden entwickelt allerdings auch Fe in dichterer Form H unter Bildung von Eisenhydroxyduloxyd (Hall, Guibourt, A. ch. **11**. 43) und selbst bei gewöhnlicher T., rascher bei 40°, wenn das H_2O Ammoniumsalze von Säuren, die durch nascirenden H nicht reduzirt werden, enthält (Lorin, C. r. 60. 745; J. **1855**. 124). Kompaktes Fe verbrennt, auf helle Gelb- oder Weissglut erh., in bewegter Luft oberflächlich unter Funkensprühen zu Fe_3O_4 (Eisenhammer-

schlag) (Addams, J. pr. **12.** 317; Strathing, N. Br. Arch. **22.** 305; Darcet, P. A. **31.** 496) und oxydirt sich auch, allerdings langsamer, in gleicher Weise bei weniger hohen T. Feinpulveriges Fe lässt sich schon durch die wenig heisse Spiritusflamme an der Luft entzünden. In O verbrennt auch kompakteres Fe in Form von Draht, Uhrfedern u. s. w. unter lebhaftem und hellleuchtendem Funkensprühen, aber ohne Flamme theils zu Fe_2O_3, theils zu Fe_3O_4. Letzteres Oxyd entsteht auch, wenn man über glühendes Fe H_2O-Dampf leitet. Mit H bildet Fe, wenn hier nicht bloss eine mechanische Vereinigung vorliegt, eine lose Verbindung (siehe bei H, I. S. 372). Es verbindet sich leicht in der Hitze mit S, Se, Te, schon in der Kälte, namentlich bei Gegenwart von H_2O, mit den Halogenen, in höherer T. mit P, As, C, Si und B und legirt sich mit vielen Metallen, so mit Mn, Co, Ni, Al u. s. w. Es zerlegt leicht die H-Verbindungen der Halogene, in der Hitze auch die der Elemente der O-Gruppe, unter Bildung von N, H und Stickstoffeisen das NH_3, unter Bildung von Eisenkarburet die Kohlenwasserstoffe, namentlich wenn man es in schwammiger Form, wie es durch Reduktion von Eisenoxyden mit CO in hoher T. erhalten wird, anwendet.

Fe löst sich in den meisten (nicht oxydirenden) Säuren in der Kälte zu Salzen vom Typus des $FeCl_2$, Ferrosalzen, indem es dabei mehr oder minder lebhaft H entwickelt (siehe bei H, I. S. 362). Selbst wässerige Kohlensäure löst genügend fein vertheiltes Fe zu Ferrobikarbonat $Fe(HCO_3)_2$ (Hall, Quart. J. of Sc. **7.** 55; Golfier-Besseyre, A. ch. [3] **32.** 428). Kalte verd. HNO_3 löst Fe in der Kälte ohne Gasentwickelung und unter Bildung von Ammoniumnitrat (Ordway, Sill. [2] **40.** 316) zu Ferronitrat, $Fe(NO_3)_2$, heisse im Ueberschusse angewandte zu Ferrinitrat unter Entwickelung von NO.

Unter gewissen Umständen verhält sich Fe gegen starke HNO_3 indifferent, es wird passiv. Passives Fe widersteht nicht bloss, so lange dieser Zustand andauert, der Einwirkung der HNO_3 und anderer Säuren, es fällt auch im Gegensatze zum nicht passiven Metalle aus Kupfersalzlsgn. kein Cu. Keine der Beobachtungen über Passivität des Fe scheinen übrigens an reinem Fe gemacht worden zu sein. Denn das galvanisch gefällte Fe, an welchem Lenz (J. pr. **108.** 438) Passivität konstatirte, war H-haltig und die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges Metall. Nach Schönbein wird Fe-Draht durch blosses Eintauchen in konz. HNO_3, nach Rénard (C. r. **79.** 159) bei sehr niedriger T. durch Berührung mit verd. Säuren passiv, ebenso nach sekundenlangem Erhitzen an der Luft, wodurch eine äusserst dünne, aber dennoch schützende Oxydschicht entsteht. Auch wässerige $HClO_3$, Jodsäure, Chromsäure, Essigsäure und H_2O_2 vermögen Fe passiv zu machen. Nach Saint-Edme (C. r. **52.** 930) wird in derselben starken HNO_3 zwar ein Stahldraht, ein weicher Fe-Draht jedoch nur dann passiv, wenn er, den ersteren berührend, gleichzeitig mit diesem langsam zur Hälfte in die Säure getaucht wird. Nach demselben wird Fe in Berührung mit Ni nicht bloss in sehr starker, sondern auch in gewöhnlicher HNO_3 passiv und büsst N-haltiges Fe seine Passivität beim Glühen in H ein (C. r. **106.** 1079). Nach de Regnon (C. r. **79.** 508) wird Fe als positive Elektrode in HNO_3 getaucht sofort passiv. Darum wird auch Fe in inniger Berührung mit Pt oder Gaskohle in HNO_3, verd. H_2SO_4 oder H_3PO_4 getaucht, passiv (Schönn, P. A. Erg.

Bd. 5. 319). Endlich wird auch durch konz. H_2SO_4, in welcher etwas HNO_3, N_2O_3, $KClO_3$ oder KJO_3 gelöst wurde, das Fe passiv. Passives Fe verhält sich gegen aktives und auch gegen Cu elektromotorisch negativ. Die Passivität des Fe wird aufgehoben, indem man es als negative Elektrode in eine Säure taucht, durch Berührung mit in Lsg. begriffenem aktivem Fe oder Zn innerhalb einer Säure.

Die Passivität des Fe wurde von Keir (Schw. **53.** 151; Phil. Trans. **1790.** 359) entdeckt. Faraday, Beetz, Heldt, Wiedemann u. A. erklären die Erscheinung durch die Bildung einer dünnen, vor weiterer Einwirkung der Agentien schützenden Oxydhaut. Damit stimmt überein, dass die Passivität nur unter der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel und durch galvanischen Kontakt nur dann eintritt, wenn sich an demselben O auszuscheiden Gelegenheit findet. Die Behauptung von Martens, dass Fe auch durch Alk. oder konz. Essigsäure passiv würde, ist nach Beetz unrichtig, ebenso nach Schönbein und Beetz (P. A. **39.** 342; **67.** 286, 365) die Meinung von Mousson (Bibl. univ. **1836**; P. A. **39.** 330), die später von Varenne (C. r. **89.** 783; vergl. Desruelles, ibid. 870) ausgesprochen wurde, dass die Passivität durch eine fest anhaftende Haut von NO hervorgerufen würde (siehe auch Ramann, B. **14.** 1430).

Nach Zirnité (Ch. Ztg. **12.** 355) soll 34%ige Lsg. von NaOH in der Hitze bei Einwirkung eines kräftigen Luftstromes metallisches Fe (auch Fe in Form von Hydroxyd) lösen. Die wasserhelle, eisenhaltige Lauge bleibt einige Tage klar, färbt sich dann gelb und scheidet endlich Eisenhydroxyd aus. H_2S erzeugt darin erst eine tief kirschrothe Färbung, später einen grünschwarzen Niederschlag. Zirnité vermuthet in der hellen Lsg. $NaFeO_4$, übereisensaures Natrium (?), welches von H_2S zu Natriumferrat u. s. w. reduzirt wird.

Das Fe bildet drei Reihen von Verbindungen: Ferroverbindungen oder Verbindungen der Eisenoxydulreihe vom Typus $Fe\overset{I}{X}_2$, Ferriverbindungen oder Verbindungen der Eisenoxydreihe vom Typus $Fe\overset{I}{X}_3$ oder vielleicht $Fe_2\overset{I}{X}_6$ und die Ferrate oder Salze der hypothetischen Eisensäure H_2FeO_4. Die wenigen bekannten Ferrate sind ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit wegen nur mangelhaft studirt. Die Ferriverbindungen sind die relativ beständigsten, gehen jedoch durch Reduktion leicht in Ferroverbindungen über. Die Salze der Ferrireihe zeichnen sich durch die Neigung aus, verhältnissmässig leicht in basische Salze überzugehen. Salze sehr schwacher Säuren, wie z. B. der Kohlensäure, sind in dieser Reihe nicht bekannt. Die Körper der Ferroreihe zeigen den Charakter ungesättigter Verbindungen, indem sie sich mit O, O und den Elementen des H_2O, Halogenen u. s. w.. additionell verbinden; sie gehen hierdurch ausserordentlich leicht in Ferriverbindungen über.

Zur Erkennung des Fe in seinen Verbindungen überhaupt dienen die charakteristischen Reaktionen der Ferrisalze, in welche bei der qualitativen Analyse die zu untersuchenden Fe-Verbindungen übergeführt werden: Fällung von braunem, flockig-gelatinösem Eisenhydroxyd auf Zusatz von Lsgn. starker Basen, Fällung von Berlinerblau auf Zusatz von Ferrocyankalium, Rothfärbung von sich bildendem Eisenrhodanidrhodankalium auf Zusatz von Rhodankalium zur sauren Lsg.

Die Anwendung des Fe in Form von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen ist allgemein bekannt.

Eisen und Wasserstoff.

Gasförmiger Eisenwasserstoff entsteht weder, wie Thomson (Syst. d. Ch. übers. von Wolff 1805. **1.** 186) und Dupasquier (A. **44.** 264) behauptet haben, beim Lösen von Fe in verd. H entwickelnden Säuren (Fresenius und Schlossberger, A. **51.** 413), noch, wie Reinsch (J. **1858.** 190) gefunden haben will, bei Einwirkung solcher Säuren auf verzinntes Eisenblech (Erlenmeyer, N. Jahrb. d. Pharm. **9.** 97), noch auch durch Lösen von Eisennatrium in verd. Säuren (Cameron, J. **1860.** 181). Was dafür gehalten wurde, war Phosphorwasserstoff.

Fester Eisenwasserstoff soll nach Wanklyn und Carius (A. **120.** 74) gemengt mit Fe als schwarzes Pulver entstehen, wenn man das Reaktionsprodukt von mit Aether übergossenem FeJ_2 und Zinkäthyl mit Aether behandelt. Es soll im Gegensatze zu metallischem Fe mit H_2O neben FeO H liefern und auch beim Erhitzen für sich H entwickeln. Siehe auch I. S. 372.

Eisen und Sauerstoff.

Man kennt drei Oxyde: FeO Eisenoxydul, Fe_2O_3 Eisenoxyd, und Fe_3O_4 Eisenoxyduloxyd, seinem ganzen Verhalten nach eine Verbindung der beiden ersten Oxyde. FeO und Fe_2O_3 bilden ausgesprochene Basen, FeO sogar eine starke Base. Marchand (J. pr. **18.** 184) behauptet auch die Existenz eines Eisensuboxyds Fe_4O (?).

Eisenoxydul.

Eisenmonooxyd, Ferrooxyd.

FeO; MG. 71,84 [1]); 100 Thle. enthalten 22,22 O und 77,78 Fe.

Vorkommen nur in Form von Verbindungen: mit Fe_2O_3 als Magneteisenstein, mit Cr_2O_3 als Chromit, mit Al_2O_3 als Hercynit.

Darstellung. Durch Reduktion von Fe_2O_3 mittelst H unterhalb jener T., bei welcher die Bildung von Metall eintritt (Wackenroder und Stromeyer, Arch. Pharm. **35.** 279; **36.** 22; vergl. III. S. 288). Nach Debray (C. r. **45.** 1018) entsteht FeO aus Fe_2O_3 bei höherer T. durch Einwirkung von H, gemengt mit 0,3 bis 1 Vol. H_2O-Dampf, oder von CO, das mit dem gleichen Vol. CO_2 verd. ist, während Leplay und Laurent auf letztere Art nur Fe_3O_4 erhielten (A. ch. **65.** 404). Böttger (J. pr. **76.** 239) erhielt FeO durch Einwirkung kochender Kalilauge auf Ferrooxalat und Auswaschen, wobei es sich zu einem geringen Theile oxydirte, Liebig (A. **95.** 116) mit Fe verunreinigt durch Erhitzen von Ferrooxalat bei Luftabschluss auf 160°.

Eigenschaften. Schwarzes, pyrophorisches Pulver, das die Fähigkeit, spontan zu Fe_2O_3 zu verbrennen (Siewert, J. **1864.** 266), nach zwölfstündigem Verweilen in einer H-Atm. verliert.

---

[1]) Minimum.

Eisenhydroxydul.

Eisenoxydulhydrat, Ferrohydroxyd,

vermuthlich $Fe(OH)_2$, ist wohl niemals vollkommen rein erhalten worden, da es sich ausserordentlich energisch oxydirt.

Darstellung und Eigenschaften. Ferrosalze werden durch Kali- oder Natronlauge bei Luftabschluss weiss und flockig gefällt (Schmidt, A. 36. 101), der Niederschlag wird mit heissem H_2O bei Ausschluss der Luft gewaschen, in H getrocknet und in mit H gefüllten Gefässen aufbewahrt. Trotz aller Vorsicht dürfte die erhaltene grüne Substanz schon theilweise weiter oxydirt sein. Im feuchten Zustande oxydirt sich Eisenhydroxydul an der Luft unter freiwilliger Erwärmung, selbst unter Erglühen zu Oxyduloxyd und zu Oxyd. Mit H_2O bildet es an der Luft schnell grünes, hydratisches Oxyduloxyd und weiterhin braunes $Fe_2(OH)_6$. Es wird von Säuren unter starker Erwärmung gelöst und absorbirt unter merklicher T.-Steigerung, indem es dieses theilweise zersetzt (Schmidt?), CO_2. De Schulten (C. r. **109**. 266) erhielt Eisenhydroxydul durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g H_2O-freiem $FeCl_2$ in 130 ccm H_2O mit 200 g NaOH im Leuchtgasstrome in Form sehr kleiner grüner, an der Luft sich rasch oxydirender Kryst. Dabei löste sich das anfänglich amorph ausgeschiedene Hydrat in der NaOH zum grössten Theile mit grüner Farbe auf.

Eine Nitratlsg. wird davon in der Wärme unter Bildung von NH_3 reduzirt (Kuhlmann, A. ch. [3] **20**. 223). Nach Bineau löst es sich in 150000 Thln. H_2O zu einer alkalisch reagirenden, tintenartig schmeckenden Flüss., die an der Luft braune Flocken von $Fe_2(OH)_6$ ausscheidet (C. r. **41**. 509) und bildet sich in Form einer solchen Lsg. bei Einwirkung von lufthaltigem H_2O auf Fe. Die Bildungswärme von $Fe(OH)_2$ aus (Fe, O, H_2O) ist 68280 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293).

FeO und $Fe(OH)_2$ bilden mit Säuren die Ferro- oder Eisenoxydulsalze. Diese werden jedoch bequemer dargestellt, indem man die entsprechenden Säuren auf Fe, $FeCO_3$ oder FeS einwirken lässt oder Ferrosalzlsg. mit einem entsprechenden Alkalisalz fällt. Sie bilden zum Theile gut kryst., im H_2O-freien Zustande meist farblose, im H_2O-haltigen bläulichgrüne, jedoch nur schwach gefärbte Verbindungen, die, entweder in H_2O oder in verd. Mineralsäuren lösl., durch die verschiedensten Oxydationsmittel und auch durch freien O in Ferrisalze übergeführt werden. Bei Mangel an freier Säure entstehen basische, meist unlösl. Ferrisalze, oder es fällt ein Theil des Fe als Eisenhydroxyd heraus. Ferrosalze fällen Ag, Au und Pd aus den Lsgn. ihrer Salze metallisch und reduziren bei Gegenwart von genügenden Mengen an freiem Alkali Platinsalze zu Platinmohr, Mercurisalze zu Mercuroverbindungen und nach Hempel Jodsäure zu J (A. **107**. 97). Durch J werden nur verd. Ferrosalzlsgn. und auch diese sehr unvollständig oxydirt (Mohr, A. **105**. 53). Aus Lsgn. der Ferrosalze fällen Alkalien weisses, flockiges $Fe(OH)_2$, an der Luft rasch grün, schwarz und rothbraun werdend. NH_3 fällt das Fe unvollständig, da ein Theil als Ammoniumferrosalz in Lsg. bleibt, lösl. Karbonate fällen weisses, im feuchten Zustande

leicht oxydables $FeCO_3$, gelöste Phosphate in neutraler Lsg. weisses Ferrophosphat, Arseniate in neutraler Lsg. weisses Ferroarseniat, beide an der Luft leicht oxydabel, Ferrocyankalium fällt bei Ausschluss von Luft weisses, an der Luft rasch blau werdendes Ferroferrocyanid (charakteristisch), Ferridcyankalium erzeugt einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbullsblau (charakteristisch), Schwefelalkalien fällen schwarzes, an der Luft sich unter Braunfärbung leicht oxydirendes Eisensulfür, FeS. H_2S fällt aus den Ferrosalzlsgn. starker Säuren nichts, aus denjenigen schwacher Säuren geringe Mengen von FeS. Rhodankalium sowie Gerbsäure sind auf reine Ferrosalzlsgn. ohne sichtbare Einwirkung. Ueber das Verhalten von Ferrosalzlsgn. gegen die Karbonate des Ca, Ba und Mg siehe Bauck (J. **1860**. 654). Ferrosalze bilden mit Ammoniumsalzen Doppelverbindungen, welche etwas beständiger sind und weder durch Alkalien noch durch NH_3 gefällt werden. Die alkalisch gemachten grünen Lsgn. dieser Ferroammoniumdoppelsalze lassen an der Luft Eisenhydroxyd fallen. Die Fällung von $Fe(OH)_2$ aus Ferrosalzlsgn. wird auch durch Zucker und ähnliche organische Substanzen verhindert. Ferrosalzlsgn. absorbiren reichlich NO und werden dadurch braun gefärbt. Beim Kochen entweicht das absorbirte Gas. Ferroverbindungen ertheilen der Borax- oder Phosphorsalzperle gerade so wie Ferriverbindungen in der Oxydationsflamme heiss eine gelbe bis dunkelgelbrothe, kalt eine gelbe, in der Reduktionsflamme eine von Ferroborat bezw. Ferrophosphat herrührende bouteillengrüne Färbung.

Eisenoxyduloxyd.

Ferroferrioxyd, Magnetisches Eisenoxyd.

Fe_3O_4 oder $FeO.Fe_2O_3$; MG. 231,48[1]); enthält in 100 Thln. 72,42 Fe, und 27,58 O.

Vorkommen. Findet sich in schwarzen, regulär-octaëdrischen Krystallen isomorph mit Mn_3O_4 und mit Mineralien der Gruppe der Spinelle als Magneteisenstein mit dem SG. 5,09.

Darstellung und Eigenschaften. In kryst. Form, identisch mit dem Magneteisen, wurde Fe_3O_4 erhalten von Deville (C. r. **53**. 199) neben etwas $FeCl_2$ beim Glühen von Debray's FeO (s. III. S. 295) in einem langsamen Strome von HCl, von Deville und Caron (C. r. **46**. 764) durch Weissglühen eines Kohlentiegels, in welchem sich getrennt von einander Eisenfluorid und B_2O_3 befanden, von Hauer (A. W. **13**. 546) durch Glühen von Eisenchlorür-Chlorammonium bei Luftzutritt, von Liebig und Wöhler (P. A. **21**. 582) durch Schmelzen von $FeCl_2$ mit Na_2CO_3, von Ebelmen durch heftiges Glühen von Eisensilikaten mit Kalk (C. r. **33**. 526), von Debray durch Einwirkung von Alkalisulfaten auf Ferriphosphat bei sehr hoher T. (C. r. **52**. 985), von Rose (A. B. **1867**. 450) durch Schmelzen von Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 mit Borax in der reduzirenden Flamme, von Kuhlmann durch Erhitzen von $FeSO_4$ mit

[1]) Minimum.

$CaCl_2$ (C. r. **52**. 1283). Die Bildungsweisen bei Reaktionen, welche Fe_2O_3 liefern sollten, erklären sich durch die Fähigkeit des Fe_2O_3, bei sehr hoher T. O zu verlieren und theilweise in Fe_3O_4 überzugehen. Nach Gay-Lussac (A. **80**. 163; Gilb. **42**. 265; A. ch. **1**. 33) und Regnault (A. ch. **62**. 346) entsteht auch bei länger andauernder Einwirkung von H_2O auf glühendes Fe immer reines kryst. Fe_3O_4. Stromeyer findet in dem Produkte jedoch um so mehr O, bei je höherer T. es entstanden ist. Bezüglich der Einwirkung von H_2O auf Fe und der umgekehrten von H auf Fe_3O_4 siehe I. S. 362 und III. S. 288; vergl. auch Müller (P. A. **129**. 159; **133**. 336). Durch Einwirkung von CO oder H bei 350° auf Fe_2O_3 entsteht nach Moissan (C. r. **86**. 600; vergl. auch Birnie, R. **2**. 273, sowie Ackermann und Särnström) ein Fe_3O_4, welches von dem bei hoher T. dargestellten verschieden ist. SG. des letzteren 5,09, des ersteren 4,86. Das Fe_3O_4 (?), das Bley durch Entzündung von an einem Magnete hängendem Fe-Pulver erhielt, ist nicht genauer untersucht. Es ist wie der natürliche und künstliche Magneteisenstein magnetisch. Das Verbrennungsprodukt von Fe in der Gebläseflamme oder in O, von Mitscherlich (P. A. **15**. 632) als Fe_3O_4 betrachtet, dürfte ebensowenig konstant zusammengesetzt sein, wie der gewöhnliche Hammerschlag, welcher sich beim Glühen von Fe an der Luft als eine nach aussen röthlichgraue, gegen innen schwarzgraue, leicht abblätternde Kruste bildet (Mosander, P. A. **6**. 35; Schw. **47**. 81; Beaujeu und Mène, C. r. **61**. 1135; J. **1865**. 262; Berthier, A. ch. [2] **27**. 19). Der beim Glühen von $FeCO_3$ unter Ausschluss der Luft bleibende, von Krämer als Fe_3O_4 befundene (Arch. Pharm. [2] **41**. 29) Rückstand ist nach Döbereiner $3FeO.Fe_2O_3$, nach Glasson $4FeO.Fe_2O_3$ (A. **62**. 89). Sicher ist, dass $FeCO_3$ beim Glühen neben CO_2 auch CO liefert.

Fe_3O_4 oder ein Gemenge von diesem mit Fe_2O_3 bildet sich vielfach auch bei dem Betriebe von Eisenwerken als sekundäres Hüttenprodukt. So finden sich nach Koch (Ueber kryst. Hüttenprod. 17) die Eisenplatten an der Sohle der Hochöfen nach sechs bis zehn Jahren völlig in theils derben, theils kryst. Magneteisenstein verwandelt. Vergl. auch Laurent und Holms (A. ch. **60**. 330), die Fe_3O_4 an der Sohle von Puddlingsöfen fanden, ferner Sandberger (Jahrb. d. nassau. Ver. f. Naturkunde), Hausmann (Göttinger Nachr. **1852**. 177), Scheerer (ibid. 1855).

Fe_3O_4 wird bei jeder T. von 400° bis zur stärksten Hitze durch H zu Metall reduzirt (Gay-Lussac, Regnault, vergl. Deville l. c.). Ebenso durch CO. Die Reaktion zwischen Fe_3O_4 und CO ist umkehrbar und daher innerhalb bestimmter T. begrenzt (Despretz, A. ch. **43**. 222; Göbel, J. pr. **6**. 386; Leplay und Laurent, A. ch. **65**. 404). Bezüglich der Wirkung von CO, gemengt mit CO_2, s. Laurent (A. ch. 65. 423), auch Ackermann und Särnström (B. **1883**. 783). Auch durch Glühen von Fe_3O_4 in einem Strome von NH_3 oder beim Erhitzen mit K oder Na bildet sich Fe. Eine zur Lsg. des Ganzen ungenügende Menge HCl bildet $FeCl_2$ und lässt Fe_2O_3 ungelöst zurück und eine Lsg. des ganzen Fe_3O_4 in Säuren verhält sich wie ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalzen oder wie Doppelverbindungen von beiden. Lefort (C. r. **34**. 488), der eine Reihe von Eisenoxydoxydulsalzen dargestellt hat, gibt für dieselben als charakteristisch an: tief-

blaue Fällung mit KCN, ebenso mit Ferrocyankalium, grünlichblaue mit Ferridcyankalium. Ihre Lsgn. sollen nach Erhitzen auf 60° diese charakteristischen Eigenschaften nicht mehr zeigen. Sie sollen nur durch Lösen von nach Lefort dargestelltem hydratischem Fe_3O_4 (siehe weiter unten) in verd. Säuren, nicht durch Mischen von Ferri- und Ferrosalzlsgn. oder durch partielle Reduktion von Ferri- oder partielle Oxydation von Ferrosalzen entstehen.

Eisenhydroxyduloxyd.

$Fe_3O_4 . H_2O$.

Aequimolekulare Mengen von Ferro- und Ferrisalz werden mit NH_3 oder KOH gefällt (Liebig und Wöhler, P. A. **21**. 583; Abich, P. A. **23**. 354; Wöhler, A. **22**. 56; Mercer, Phil. Mag. J. **20**. 340; Lefort, C. r. **34**. 488). Lefort giesst die Ferro-Ferrisalzmischung in die überschüssige siedende Kalilauge. Böttger (Beiträge 2, 12) fällt eine Lsg. von $FeSO_4$ mit Na_2CO_3 und kocht die Fällung bei Luftzutritt mit KOH (vergl. Noel, N. J. Pharm. **1**. 62). Das Kochen muss bei diesen Darstellungen fortgesetzt werden, bis der Niederschlag braunschwarz und körnig geworden ist. Er ist dann an der Luft unveränderlich. Preuss (A. **26**. 96) und Wöhler (A. **28**. 92) gewinnen ein hydratisches Fe_3O_4, indem sie frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit überschüssigem feinpulverigem Fe und H_2O kochen und vom Fe-Pulver durch Schlämmen trennen. Die Reduktion des $Fe_2(OH)_6$ erfolgt hier dadurch, dass das Fe das H_2O infolge der Berührung mit dem Hydroxyde zersetzt und so den zur Reduktion nöthigen H liefert. Die Fähigkeit des Eisenhydroxyds, metallisches Fe zur H_2O-Zersetzung anzuregen, erklärt die zunehmende Geschwindigkeit, mit der einmal angerostetes Fe in H_2O oder in feuchter Luft weiter rostet. Durch Wöhler und durch Hall (Quart. J. of Sc. **7**. 55) wurde nachgewiesen, dass beim Rosten des Fe unter einer hohen H_2O-Schicht, also bei spärlichem Zutritte von O, sich zuerst hydratisches Fe_3O_4 bildet, das sich allmählich weiter oxydirt. (Ueber das Rosten des Fe siehe Näheres S. 303 bei hydratischem Fe_2O_3). $Fe_3O_4 . H_2O$ verliert sein H_2O vollständig bei 19° unter Zurücklassung von schwarzem Fe_3O_4 (Lefort). Es bildet eine amorphe, braunschwarze, stark magnetische Masse von muschligem Bruche und ist unmittelbar nach der Fällung in der Flüss. magnetisch. Aus seinen gelben Lsgn. in Säuren wird es durch starke Basen mit den ursprünglichen Eigenschaften gefällt.

Der Eisenmohr oder Aethiops martialis von Lemery, erhalten durch längeres Stehenlassen von Fe-Pulver mit H_2O in flachen Gefässen und Abschlämmen, und das Ferrum oxydatum nigrum, zwei früher offizinelle Präparate, enthalten neben hydratischem Fe_3O_4 auch hydratisches Fe_2O_3 in wechselnden Mengen. Ferrum oxydatum nigrum wird gewonnen, indem man Eisenhydroxyd mit wenig Olivenöl anreibt und so lange bei Luftausschluss erh., bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Es enthält FeS, wenn das zur Darstellung verwendete Hydroxyd aus Ferrisulfat bereitet und nicht vollkommen gewaschen worden war.

Eisenoxyd.

Eisensesquioxyd, Ferrioxyd.

Fe_2O_3 oder O=Fe—Fe=O; MG. 159,64 [1]); 100 Thle. enthalten
\\/ 70,01 Fe und 22,99 O.
O

Vorkommen. Hexagonal, isomorph mit Al_2O_3 und Cr_2O_3 als Eisenglanz, in dünnen Blättchen als Eisenglimmer, in faseriger Form und weniger hart als Rotheisenstein, Glaskopf, Blutstein, in geringerer Menge aber sehr häufig vielen anderen Mineralien und Gesteinsarten beigemengt.

Darstellung und Bildungsweisen. Das Metall und seine niedrigeren Oxydationsstufen in H_2O-freier oder hydratischer Form, sowie Ferrokarbonat (1.), ferner die Sulfide des Fe gehen beim oxydirenden Erhitzen, hydratisches Fe_2O_3 beim Erhitzen überhaupt in Fe_2O_3 über. Es bleibt als Rückstand beim Glühen von $Fe(NO_3)_2$, $Fe_2(NO_3)_6$, $FeSO_4$ (2.), sowie beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter und Ausziehen des gebildeten K_2O mit H_2O (3.) und entsteht nach Vogel (D. **132**. 275) beim Erhitzen von noch feuchtem, gewaschenem Ferrooxalat an der Luft (4.), nach Sénarmont (A. ch. [3] **30**. 129, J. **1850**. 326) durch zweitägiges Erhitzen von Fe_2Cl_6 mit $CaCO_3$ und Na_2CO_3 oder auch von $Fe_2(OH)_6$ mit einer Lsg. von $CaCl_2$ oder NaCl im geschlossenen Rohre auf 160 bis 180°. (1.) ist der Crocus martialis adstringens. (2.) das bekannte Caput mortuum oder Colcothar vitrioli, (3.) der Crocus martis Zwelferi der älteren Pharmacopoen, (4.) wird als Polirroth empfohlen. Wibel (Reduktion von Kupferoxydsalzen, Hamburg 1864. 9) erhielt Fe_2O_3 in der Form des Eisenglimmers durch zehnstündiges Erhitzen gemischter Lsgn. von $CuSO_4$ und $FeSO_4$ auf 210° und Mitscherlich eisenglimmerähnliche Blättchen, beim Erhitzen von H_2O-freiem Fe_2Cl_6 in lufthaltigen Gefässen (P. A. **15**. 630). Auch das nach den oben erwähnten Methoden dargestellte amorphe Fe_2O_3 wird kryst. erhalten durch Schmelzen mit Borax und Lösen der Borate mit verd. HCl (Hauer, A. W. **13**. 456; Rose, A. B. **1867**. 450) oder nach Deville (C. r. **52**. 1264) durch Ueberleiten eines schwachen Stromes von HCl über ziemlich stark glühendes, amorphes Fe_2O_3. Hält man bei den beiden letzten Verfahrungsarten möglichst niedrige T. ein, so erhält man das Fe_2O_3 in eisenglimmerähnlichen Blättchen, während bei stärkerem Glühen ein Produkt gewonnen wird, das dem Eisenglanz von Elba gleicht. Bruhns (Ch. C. **1889**. II. 886) erhielt künstlichen Eisenglanz durch Ueberleiten von H_2O-Dampf bei Gegenwart von Spuren von NH_4Fl über Fe_2O_3 unterhalb 300°.

Eigenschaften. Nach heftigem Glühen stahlgrau, zerrieben roth, SG., je nachdem es mehr oder weniger geglüht worden war, 5,17 bis 5,04 (Rose); kubischer Ausdehnungskoeffizient 0,00004 (H. Kopp, vergl. Fizeau, A. ch. [4] **8**. 335); im Töpferofen unter theilweiser Umwandlung in Fe_3O_4 schmelzbar (Rose, P. **74**. 440), nach Elsner

[1]) Minimum.

(J. pr. 99. 257) im Porzellanofen etwas flüchtig (wohl nicht unzersetzt). Spez. Wärme (als Eisenglanz) 0,1692 (Neumann).

Setzt man nach Plücker den Magnetismus des Fe = 100000, so ist der des Fe_2O_3 = 759 (P. A. 74). Nach Anderen soll nur stark geglühtes, demnach Fe_3O_4 enthaltendes Fe_2O_3 oder Ni oder Co enthaltendes Oxyd magnetisch sein (vergl. B. Smith, Ch. N. 31. 210). Malaguti und Lallemand (A. ch. [3] 64. 214; J. 1863. 256) sowie Malaguti (C. r. 55. 350) unterscheiden magnetisches und nicht magnetisches Fe_2O_3. So soll man durch Fällen eines Ferrosalzes mit NH_3, Oyxdation des Niederschlages mittelst Luft und Erhitzen auf 300°, oder durch Erhitzen von $FeCO_3$ oder eines Ferrosalzes einer organischen Säure an der Luft magnetische, von Fe_3O_4 freie Produkte, durch Erhitzen von aus Ferrisalzen gefälltem $Fe_2(OH)_6$ ein nicht magnetisches Oxyd erhalten. Die magnetische uud nicht magnetische Modifikation unterscheiden sich auch durch das SG. (Malaguti, A. ch. 69. 214). Magnetisches, auf 300° erh. gewesenes Oxyd zeigte SG. 4,686, nicht magnetisches, ebenso hoch erh. gewesenes 4,784 bei 15°. Die spez. Wärme beider war 0,1794. Bei heller Rothglut verlor das magnetische Oxyd seinen Magnetismus und besassen dann beiderlei Oxyde die gleiche Wärmekapazität 0,1734 und dasselbe SG. 5,144, waren demnach beide in dieselbe dritte Modifikation übergegangen (vergl. Greiss, P. A. 98. 478; Rammelsberg, P. A. 104. 497; de Luca, C. r. 55. 615; Philipson, Bl. [2] 7. 322). Für Colcothar fand Regnault (J. 1863. 257, Anmerkung) die spez. Wärme 1726.

Fe_2O_3 ist sehr hygroskopisch. Es löst sich in Säuren um so schwieriger, je höheren T. es ausgesetzt war. Mitscherlich (J. pr. 81. 110) empfiehlt zur Lsg. das zehnfache Gewicht einer kochenden Mischung von 8 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O; auch durch anhaltende Digestion mit wässeriger HCl lässt es sich in Lsg. bringen, sowie durch Schmelzen mit $KHSO_4$. Nach Erhitzen mit Alkalien und deren Karbonaten löst es sich in Säuren leicht. Fe_2O_3 gibt je nach der T. seinen O theilweise oder ganz an oxydable Körper ab und kann, da seine Reduktionsprodukte, Fe_3O_4 und Fe, an der Luft geglüht, wieder O aufnehmen, als O-Ueberträger bei Verbrennungsprozessen dienen (Gräger, A. 111. 124; Kuhlmann, Cr. r. 49. 257, 428 und 52. 1169; Robin, C. r. 49. 500; Thénard, C. r. 49. 289; Hervè Mangon, C. r. 49. 215).

Fe_2O_3 wird durch H je nach der T. zu Fe_3O_4 oder Fe reduzirt (siehe III. S. 288). Je 1 Vol. H_2O-Dampf mit 1 bis 3 Vol. H gemengt reduzirt Fe_2O_3 nur zu Fe_3O_4; ist das Verhältniss 4 Vol. H: 1 Vol. H_2O, so tritt Reduktion zu Metall ein (Debray). Glühendes amorphes Fe_2O_3 entzieht einem Gemenge von H_2O-Dampf und H den letzteren vollständig (Müller, P. A. 144. 609). Kohle reduzirt erst oberhalb 400°, aber selbst bei 1200° nur 0,75 des Oxyds (Parry, Ch. N. 27. 313; J. 1873. 263). Im Kohletiegel bei Weissglut liefert nach Berthier Fe_2O_3 erst nach vollständiger Umwandlung in Fe_3O_4 metallisches Fe. Dies erklärt sich vielleicht durch die Beobachtung von Laurent (A. ch. 65. 404) und Debray (C. r. 45. 1018), dass Fe_2O_3 durch ein Gemenge gleicher Vol. von CO und CO_2 nur zu Fe_3O_4 reduzirt wird (vergl. Leplay und Laurent, A. ch. 65. 403; J. pr. 13. 284; Ackermann und Särnström, B. 1883. 783). Die Erklärungen von Degen (A. 29. 261) und Becquerel (A. ch. 49. 131) supponiren eine der Wanderung von

Jonen ähnliche Bewegung des O vom noch unangegriffenen Fe_2O_3 gegen die Kohle hin. Bei Reduktion von Fe_2O_3 durch CO entsteht Kohlenstoffeisen (Göbel, J. pr. **6.** 386; Stammer, P. A. **82.** 136). CH_4 reduzirt bei lebhafter Rothglut zu Fe_3O_4, in höherer T. zu FeO, C_2H_4 zu Fe_3O_4, bei stärkerem Glühen zu Kohlenstoffeisen, gemengt mit C (Müller, P. A. **122.** 139). NH_3 reduzirt in der Glühhitze zu N-haltigem Fe (siehe Stickstoffeisen). Beim Glühen von Fe_2O_3 in einem Strome von Cl sublimirt langsam Fe_2Cl_6 (Weber, P. A. **112.** 619; J. **1861.** 148), beim Glühen in einem raschen Strome von HCl entsteht Fe_2Cl_6 und H_2O (Sainte-Claire-Deville, C. r. **52.** 1264; J. **1861.** 5); S bildet in der Glühhitze FeS und SO_2.

Anwendung. Das natürlich vorkommende dient als Eisenerz, dieses und künstlich dargestelltes wegen seiner Härte als Polirmittel, Caput mortuum als Anstrichfarbe, als Pigment in der Glas- und Porzellanindustrie, zur Darstellung von Eisenpräparaten.

Eisenhydroxyde.

A. *Unlösliche.* Tommasi (B. **1879.** 1929, 2334; Bl. [2] **38.** 152; Monit. scientif. [4] **2.** 164; vergl. Muck, Ch. Z. **1888.** Nr. 54; Tommasi und Pellizzari, Bl. **37.** 196) unterscheidet die Reihe der rothen und der gelben Hydroxyde weiter unten als α- und β-Reihe bezeichnet. Die Glieder der ersteren werden durch Anhydrisirung aus dem unbeständigen $Fe_2(OH)_6$ erhalten, welches durch Basen aus Ferrisalzlsgn. gefällt wird, die der letzteren durch Oxydation von hydratischem FeO oder Fe_3O_4 oder $FeCO_3$. Der Reihe der rothen Hydroxyde gehören an: das unbeständige und daher nicht genau gekannte $Fe_2(OH)_6$, $Fe_2O_3.2H_2O$, welches bei 50° anfängt H_2O zu verlieren, und $Fe_2O_3.H_2O$, welches bei 92° H_2O verliert. Das aus diesen Verbindungen bei möglichst niedriger T. erhältliche braune Fe_2O_3 vom SG. 5,1 verglimmt bei stärkerem Erhitzen. Die rothen Hydroxyde lösen sich selbst in schwachen Säuren und in Fe_2Cl_6 leicht und werden aus letzterer Lsg. durch Na_2SO_4 oder H_2SO_4 ausgeschieden. Zu den gelben Hydroxyden gehören: $Fe_2(OH)_6$, bis 70° beständig, $Fe_2O_3.2H_2O$, erst oberhalb 105°, und $Fe_2O_3.H_2O$, erst oberhalb 150° H_2O verlierend. Das dieser Reihe entsprechende Fe_2O_3 ist rothgelb und vom SG. 3,95; es verglimmt nicht; die gelben Hydroxyde sind in Säuren wenig, in Lsgn. von Fe_2Cl_6 gar nicht lösl. Sie behalten das letzte Mol. H_2O beim Kochen mit H_2O und selbst mit Lsg. von $CaCl_2$. Indess sind ausser den von Tommasi berücksichtigten Verbindungen noch Eisenhydroxyde anderer Zusammensetzung theils in der Natur vorgefunden, theils künstlich dargestellt worden (vergl. Hager, Pharm. Centr. N. F. **25.** 539).

$2Fe_2O_3.H_2O$, in der Natur als Turgit, von Davies (Soc. [2] **4.** 69) aus dem mittelst Ferrisalzlsg. und Alkali gewonnenen Eisenhydroxyd durch 100stündiges Erhitzen auf 100° oder 1000- bis 2000stündiges Erhitzen auf 50° und Trocknen zwischen 50 bis 100° als ziegelrothes Pulver dargestellt, vom SG. 4,545, lösl. in HCl, sehr langsam in HNO_3.

$Fe_2O_3.H_2O$, natürlich als Göthit, rhombisch. Wurde in Form hexagonaler Blättchen mit Bronzeglanz in dem Schlamme und in den angegriffenen Schichten gefunden, die nach jahrelang wiederholtem Natron-

schmelzen bei Dunkelrothglut in einem gusseisernen Kessel sich gebildet hatten. SG. 2,92; verliert H_2O erst oberhalb 200°; enthielt 1,6% Mn als Mn_2O_3 (Brunck und Gräbe, B. **1880**. 725).

Die α-Verbindung entsteht aus gefälltem Eisenhydroxyd durch Trocknen bei 100° oder durch jahrelanges Verweilen unter H_2O und Trocknen an der Luft (Schiff, A. **114**. 199), auch durch freiwillige Zersetzung einer Lsg. von Kaliumferrat (Schaffner, A. **51**. 117), sowie durch Erhitzen von Nitroprussidnatrium mit konz. Kali- oder Natronlauge (Roussin. A. ch. [3] **52**. 285). Das Schiff'sche Präparat war amorph, unter H_2O ziegelroth, trocken blutroth, unlösl. in kalten Säuren, wlösl. in warmer HCl, H_2SO_4 und HNO_3; ordnet sich demnach Tommasi's Klassifikation nicht gut unter.

Die β-Verbindung erhielt Muck (Z. [2] **4**. 41; J. **1867**. 287) durch Fällung einer Lsg. von $FeSO_4$ mit einer Mischung von Na_2CO_3 und NaOCl bei 100° und Trocknen bei 100°. Hinterlässt bei dunkler Rothglut ein rothbraunes Oxyd. das etwas höher erh., hellziegelroth, auf beginnende Weissglut gebracht, hell ockergelb, sehr heftig geglüht violettroth ist und nicht verglimmt. Bei niedrigeren Fällungs-Tn. entstehen H_2O-reichere Produkte. Andere Bildungsweisen gleichzusammengesetzter Eisenhydroxyde siehe bei Wibel (Redukt. v. Kupferoxydsalzen durch Eisenoxydulsalze, Hamburg 1864) und Frickhinger (Repert. [2] **41**. 158) und weiter unten bei lösl. Eisenhydroxyd.

$2Fe_2O_3.3H_2O$, natürlich als Raseneisenstein (Sumpferz, Limonit, Wiesenerz) identisch mit dem an Fe unter lufthaltigem H_2O sich ansetzendem Roste und dem Crocus aperitivus der älteren Pharmacopöen. Entsteht ausserdem in kryst. Form durch zweijährige Einwirkung von H_2O auf das Wittstein'sche $Fe_2(OH)_6$ bei gewöhnlicher T. (Wittstein, Pharm. Viertelj. **1**. 275) und war in diesem Falle llösl. in HCl, wlösl. in Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure. Lefort (J. **1851**. 358) erhielt ein gleich zusammengesetztes Hydroxyd durch Fällen einer Ferrisalzlsg. mit Alkalilauge in der Hitze und Trocknen des Niederschlags neben H_2SO_4; ebenso mittelst NH_3 Péan de St. Gilles. Lefort's Hydroxyd, gelb bis ockerbraun, zieht an der Luft eben so viel H_2O an, als es selbst enthält, ist in Essigsäure blutroth lösl., hingegen darin unlösl. bei Gegenwart von auch nur Spuren von NH_3, liefert mit Essigsäure und Ferrocyankalium sofort Berlinerblau und verglimmt beim Erhitzen nicht.

Der gewöhnliche **Eisenrost** bildet sich auf blankem Fe durch die vereinte Einwirkung von H_2O, CO_2 und O. Dabei entsteht intermediär $Fe(HCO_3)_2$ neben H. Dieses wird nach vorheriger Dissociation zu $FeCO_3$, H_2O und CO_2 zu Eisenhydroxyd oxydirt unter abermaliger Bildung von CO_2. Das CO_2 verwandelt im Vereine mit dem H_2O eine neue Menge Fe in Ferrobikarbonat um u. s. w. Eine ähnliche Rolle wie CO_2 spielen auch Spuren anderer flüchtiger Säuren, ferner von Metall- und namentlich Ammoniumsalzen. Eine unerlässliche Bedingung für das Auftreten des Rostes ist nach Brown die Gegenwart von flüss. H_2O, in welchem O und CO_2 oder die anderen genannten Substanzen gelöst sind. Die Rostbildung findet anfangs langsam, später, nachdem bereits eine Rostschicht gebildet ist, mit zunehmender Geschwindigkeit statt, sei es, weil der schon gebildete Rost als O-Ueberträger (Kuhlmann) oder durch seine grosse Hygroskopizität wirkt (Hutten, Ch. C. **1872**. 819; Crace-Calvert, D. **196**. 129; Wagner, D. **218**. 70; D. **157**.

153; Brown, Ch. C. **1890**. 212). Mittel gegen das Rosten: Anstriche mit neutralen Fetten, trocknenden Oelen, Theer, Asphaltlsgn. unter Ausschluss von leicht O gebenden Beimengungen; Bildung einer festhaftenden Schicht von Fe_3O_4, Verzinnen, Verzinken oder selbst blosser Kontakt des Fe mit Zn, oder einer Zn-reichen Cu-Legirung, Zusatz von Alkali zum H_2O, welches mit dem Fe in Berührung kommt (Jouvin, C. r. **52**. 529, 580; D. **157**. 136; Becquerel, C. r. **52**. 1053; D. **161**. 438; Thirault, C. r. **52**. 1169; D. **155**. 431. **162**. 46; Hess, D. **221**. 94; Mallet, Polyt. Centralbl. **1861**. 283; Bower, B. **12**. 1734.

$3Fe_2O_3.5H_2O$ (bei 100° getrocknet) entsteht nach Muck bei nicht zu langem Schmelzen von basischem Ferrisulfat mit KOH und Auslaugen der Schmelze mit K_2O. Liefert bei mässigem Glühen ein hellziegelrothes, bei stärkerem ein gelbes Oxyd.

$Fe_2O_3.2H_2O$. Die α-Verbindung entsteht durch kaltes Fällen von Ferrisalzlsgn. und Trocknen der gewaschenen Fällung neben H_2SO_4; in Säuren llösl., bleibt es auch nach jahrelangem Verweilen unter H_2O und wird hierbei nicht kryst., verliert bei 75° H_2O. Die β-Verbindung entsteht nach Muck durch Fällung von $FeSO_4$ mit Na_2CO_3 und NaOCl bei gewöhnlicher T. und Trocknen bei 100°; verglimmt nicht. Weltzien erhielt ein damit vielleicht identisches Hydroxyd (A. **138**. 129) durch Zusatz von KOH, dann überschüssigem H_2O_2 zu $FeSO_4$ und Trocknen der Fällung bei 100°.

$Fe_2O_3.3H_2O = Fe_2(OH)_6$, natürlich als Limnit, von Wittstein (Pharm. Viertelj. 2. 372) aus Ferrisulfat durch Fällung mit NH_3, Waschen, Trocknen in gelinder Wärme, dann ½ Stunde bei 100° erhalten. Hochgelbe, amorphe Körner, ziemlich leicht in organischen Säuren lösl. Nach dem Waschen der Winterkälte ausgesetzt, wird es braun, deutlich mikrokrystallinisch, ohne, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung zu ändern, nur in konz., nicht in verd. Essigsäure lösl., aus dieser Lsg. durch H_2O theilweise fällbar (Limberger, Pharm. Viertelj. 2. 372). Aus einer Lsg. von Fe_2Cl_6 bei verschiedenen T. gefälltes Eisenhydroxyd zeigt nach Hampe (Ch. C. **1889**. II. 906) wechselnde Zusammensetzung:

Gefällt bei T.°	0	20	25	30	40	60	80	100°
% Fe_2O_3 . .	54,6	51,4	50,4	46,1	—	66,2	70,1	—
% Glühverlust	45,4	48,6	49,6	53,9	—	33,8	29,9	—

bei 40° wurden zwischen 43,9 bis 53,2%, bei 100° zwischen 72,3 bis 92,7% wechselnde Glührückstände erhalten. Die T. bei 40° und bei 100° scheint ein Wendepunkt zu sein, bei dessen Ueberschreitung plötzliche und tiefgreifende Zersetzung des Eisenhydroxyds stattfindet. Das bei 100° gefällte Hydroxyd war nicht wie die bei anderen T. gefällten Präparate schwarz, sondern eigenthümlich rothbraun mit violettem Schimmer. Dieselbe Farbe nahm auch Eisenhydroxyd an, welches in mit H_2O-Dampf bei 100° ges. Atmosphäre etwas über 100° erh. wurde. Das bei 30° gefällte Produkt hielt sein H_2O besonders fest.

B. *Lösliche Eisenhydroxyde.* Es sind deren zwei bekannt: 1. Graham's lösl. Eisenhydroxyd. Lsg. von Fe_2Cl_6 wird mit frisch gefälltem $Fe_2(OH)_6$ gesättigt oder mit Ammoniumkarbonat versetzt, so lange der entstehende Niederschlag sich noch löst, die rothe Flüss. bis

zu einem Gehalte an 4% fester Substanz verd. und der Dialyse unterworfen. Nach 14tägigem Dialysiren enthält die Lsg. auf 98,5 Thle. Hydroxyd noch 1,5 Thl. gebundener HCl. Durch Dialyse einer Lsg. von Ferriacetat gewonnenes gelöstes Eisenhydroxyd enthält auf 94 Thle. Hydroxyd 6 Thle. Essigsäure. Diese Lsgn. von kolloidalem $Fe_2(OH)_6$ lassen sich durch Kochen etwas konzentriren, gerinnen aber dann. Durch Spuren von H_2SO_4, Alkalien und lösl. Salzen, nicht aber durch HCl, HNO_3, Alk., Zucker tritt Gerinnung zu einer dunkelrothen durchscheinenden, elastischen Gallerte ein, die unlösl. in H_2O, llösl. in verd. Säuren, HNO_3 ausgenommen, ist. Die Lsgn. des Graham'schen kolloidalen Eisenhydroxyds sind noch bei einem Gehalte von 1% tief roth gefärbt (Graham, A. **121**. 46; J. **1861**. 75). Magnier de la Source (C. r. **90**. 1352) erhielt bei lange fortgesetzter Dialyse ein Präparat von der Zusammensetzung $116 Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$ und hält die Existenz eines kolloidalen chlorfreien Eisenhydroxyds damit für erwiesen. Grimaux (C. r. **98**. 105) erhielt durch Vermischen absolut alkoholischer Lsgn. von Natriumäthylat und Fe_2Cl_6 nach Abfiltriren des NaCl eine Lsg. von Ferriäthylat, die mit H_2O versetzt und bis zur Entfernung des Alk. abgedampft, sich wie lösl. kolloidales Eisenhydroxyd verhielt. Sabanejeff (Ch. C. **1891**. I. 11) vermochte völlig Cl-freies, kolloidales Eisenhydroxyd nicht darzustellen. Das reinste Präparat entsprach der Formel $Fe_2Cl_6 . 116 Fe_2(OH)_6$. Die auf Sabanejeff's Veranlassung von Speransky ausgeführten Depressionsbestimmungen und Analysen ergaben für die verschieden vollständig dialysirten Präparate Werthe, welche beiläufig den Formeln $Fe_2Cl_6 . 16 Fe_2(OH)_6$, $Fe_2Cl_6 . 24 Fe_2(OH)_6$, $Fe_2Cl_6 . 25 Fe_2(OH)_6$, $Fe_2Cl_6 . 29 Fe_2(OH)_6$, $Fe_2Cl_6 . 40 Fe(OH)_6$ entsprachen; doch ist die beobachtete Depression fast ausschliesslich auf Rechnung des Fe_2Cl_6 und das MG. des Eisenhydroxyds ausserordentlich gross zu setzen. Nimmt man die Depression in obigen Fällen als wirklich vom Fe_2Cl_6 stammend an, so berechnet sich daraus das MG. zu 300, während die Formel Fe_2Cl_6 324 verlangt. Die von Raoult beobachtete sechsmal grössere Depression erklärt sich wohl durch Dissociation. Ueberschuss von Eisenhydroxyd scheint somit die Dissociation des Fe_2Cl_6 in wässeriger Lsg. hintanzuhalten. Auch die Elektrizitätsleitungsfähigkeit nimmt nach Speranski mit fallendem Cl-Gehalte ab. Kolloidales Eisenhydroxyd scheint somit kein Leiter zu sein.

2. Das lösl. Eisenhydroxyd von Péan de St. Gilles unterscheidet sich vom vorhergehenden durch die Orangefarbe seiner Lsgn., durch ihr opalisirendes Aussehen und die Unlöslichkeit des aus ihnen durch Spuren von H_2SO_4, HCl, HNO_3 und Alkalisalzen abgeschiedenen Coagulums in kalten Säuren. In H_2O ist es hingegen lösl. Péan de St. Gilles (A. ch. [3] **46**. 47; J. **1855**. 401) kocht das mit NH_3 aus Fe_2Cl_6 gefällte $Fe_2(OH)_6$ 8 Stunden lang mit H_2O und löst das ziegelroth gewordene ca. 10% H_2O enthaltende Hydrat, welches von heisser konz. HNO_3 gar nicht, von konz. HCl erst in der Hitze gelöst wird, in verd. kalten Säuren — HCl, HNO_3, Essigsäure — und fällt die erhaltene rothe, im auffallenden Lichte opalisirende Flüss. durch Spuren von konz. HCl, HNO_3 oder Alkalisalzen. Körniger Niederschlag, lösl. in reinem H_2O, beim Erhitzen nicht verglimmend, gibt mit Essigsäure und Ferrocyankalium kein Berlinerblau. Ein kolloidal sich lösendes Hydroxyd von denselben Eigenschaften erhält man durch Erhitzen einer Lsg. von

frisch gefälltem $Fe_2(OH)_6$ in kalter verd. Essigsäure, wobei die Flüss. viel dunkler und im auffallenden Lichte opalisirend wird, und Fällen mit Spuren von konz. Säuren und Alkalisalzlsgn. Debray (C. r. 68. 913; J. **1869**. 264) gewinnt eine gleiche Verbindung durch Erhitzen von Eisenchloridlsg. bis zum Erscheinen der Opalescenz und Fällen mit Kochsalz, Scheurer-Kestner (A. ch. [3] **57**. 231; J. **1859**. 211) durch 72stündiges Erhitzen der Lsgn. von basischen Eisennitraten im geschlossenen Rohre auf 100°, Fällen mit Spuren konz. Säuren oder Alkalisalzen, Absaugen auf unglasirtem Porzellan. Scheurer-Kestner's Produkt, im Uebrigen von denselben Eigenschaften wie das von Péan de St. Gilles, bildet schwarze Blättchen von der Zusammensetzung $Fe_2O_3.H_2O$. Es ist auch in Lsgn. basischen Eisennitrats enthalten, welche monatelang der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt waren.

Nach Krecke (J. pr. [2] 3. 286, vergl. III. S. 313) entsteht in säurefreien Lsgn. von Fe_2Cl_6 bei gewöhnlicher T., rascher bei 100° im geschlossenen Rohre, das Graham'sche kolloidale Eisenhydroxyd neben freier HCl. Mit der Dauer der Erwärmung und der Höhe der T. wächst die Menge des entstehenden kolloidalen Hydroxyds. Es bildet sich ausserdem bei um so niedrigerer T., je verd. die Lsg. Je konz. die Lsg., um so mehr Fe_2Cl_6 bildet sich beim Abkühlen aus dem in der Hitze entstandenen Hydroxyd und HCl zurück. Bei 1%iger Lsg. findet eine solche Rückbildung aus den Dissociationsprodukten nicht mehr in nennenswerther Menge statt. In solchen Lsgn. bildet sich bei fortgesetztem Kochen nach dem kolloidalen Eisenhydroxyd von Graham das von Péan de St. Gilles, welches anfangs in Lsg. bleibt, wenn aber seine Menge so weit zugenommen hat, dass die gebildete HCl es nicht mehr gelöst zu erhalten vermag, bei fortgesetztem Sieden als orangefarbiges, in reinem H_2O zur opalisirenden Flüss. lösl. Pulver herausfällt. Nach Pesci (G. **1888**. 183) ist der rothbraune Niederschlag, der durch Einwirkung von KNO_2 auf Fe_2Cl_6 entsteht, mit dem Eisenhydroxyd von Péan de St. Gilles identisch: $Fe_2Cl_6 + 6KNO_2 + 2H_2O = Fe_2O_2(OH)_2 + 6KCl + 2HNO_3 + 4NO$. Ueberschüssiges Eisenhydroxyd löst sich in Aluminiumchloridlsg. theilweise auf, theilweise geht es erst nach Filtration und Waschen mit H_2O in Lsg. Diese Lsg. zeigt die Eigenschaften des lösl. Eisenhydroxyds von Péan de St. Gilles. In konz. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ löst sich frisch gefälltes $Fe_2(OH)_6$ zu einer dunkelrothbraunen Flüss., die nach dem Abdampfen einen in H_2O vollkommen lösl. braunen Rückstand hinterlässt (Schneider, B. **1890**. 1352).

Bildungswärme von $Fe_2(OH)_6$ aus $(Fe_2, O_3, 3H_2O)$ ist 191150 cal., aus $(2Fe(OH)_2, O, H_2O)$ 54590 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 293).

Eisenhydroxyd ist eine schwächere Base als Eisenhydroxydul. Es bildet mit Säuren Ferri- oder Eisenoxydsalze vom Typus $Fe_2\overset{I}{X}_6$ oder $Fe\overset{I}{X}_3$, welche eine ausgesprochene Neigung zeigen, durch H_2O in der Hitze, oft auch schon bei gewöhnlicher T., basisch zu werden. Bezüglich der Löslichkeit des Fe_2O_3 und seiner Hydrate in Säuren siehe oben (S. 301 ff.). Ferrisalze entstehen auch durch Oxydation von Ferrosalzen. Sie sind theils H_2O-frei, dann meist farblos, theils H_2O-haltig, dann meist gelb bis braun gefärbt. Ebenso gefärbt sind die tintigschrumpfend schmeckenden Lsgn. neutraler Ferrisalze und die basischen Ferrisalze in gelöster und fester

Form. Ferrisalzlösgn. färben sich in der Kälte auf Zusatz einer gewissen Menge von freiem oder kohlensaurem Alkali dunkler, bleiben jedoch klar. Erst beim Kochen scheiden sie dann basisches Salz oder Eisenhydroxyd aus (Herschel, P. A. 25. 624), und zwar um so mehr, je verd. die Lsg. Beim Kochen mit essigsaurem oder ameisensaurem Alkali fällt braunes basisches Ferriacetat oder Ferriformiat, unter Umständen Eisenhydroxyd (in der Modifikation von Péan de St. Gilles?) aus (Liebig, A. **14**. 51; Schönbein, A. W. **11**. 464; J. **1853**. 312; Gladstone, Phil. Mag. [4] **14**. 423; J. **1857**. 71; Schiff, A. **110**. 203). Alkalihydroxyde fällen aus Ferrisalzlsgn. braunes flockiges Eisenhydroxyd, das hartnäckig Alkali zurückhält, Alkalikarbonate CO_2 haltendes helleres Hydroxyd, bei Anwendung konzentrirterer und namentlich saurer Lsgn. im Ueberschusse des Fällungsmittels (wohl im gebildeten Alkalibikarbonat) mit rothbrauner Farbe lösl. Die Karbonate der alkalischen Erden fällen schon in der Kälte Eisenhydroxyd (Fuchs, Schw. **62**. 184; v. Kobell, J. pr. **1**. 81; Demarçay, A. **11**. 240). Schwefelalkalilsg. in Ferridsalzlsg. gegossen, fällt hydratisches FeS, gemengt mit S, während beim Eintröpfeln von Ferrisalzlsg. in überschüssige Lsg. von Alkalisulfiden hydratisches Fe_2S_3 entsteht (Berzelius, Rose, Wackenroder, siehe auch bei Fe_2S_3). Sonstige Fällungen in neutraler Lsg.: mit Ferrocyankalium, Berlinerblau, mit Na_2HPO_4, weisses, amorphes Ferriphosphat, bei Ueberschuss von Na_2HPO_4 in NH_3 mit rothbrauner Farbe lösl., mit Na_2HAsO_4, Ferriarseniat, dem Phosphate gleichend, mit bernsteinsaurem Alkali, hellröthlichbraunes Ferrisuccinat, mit benzoesaurem Alkali, ähnliches Ferribenzoat, mit Gerbsäure schwarzes Ferritannat. Auffallende Färbungen: Rhodanwasserstoff und lösl. Rhodanide färben blutroth, nur bei Gegenwart freier Mineralsäuren, sehr empfindlich und charakteristisch (Barfoed, Delffs, N. Jahrb. Pharm. **12**. 233; Schiff, A. **110**. 203; Erlenmeyer, Z. **1864**. 637; Natanson, A. **130**. 246; Z. **1865**. 444), Ferridcyankalium färbt braun, $Na_2S_2O_3$ rasch vorübergehend schwarzroth oder violett (Lenz, A. **40**. 101; Schiff, A. **111**. 366). Ferrisalze werden zu Ferrosalzen reduzirt durch: H in statu nascendi, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Hg, Fe, H_2S, H_2Se, H_2Te, H_3P, H_3As, H_3Sb, NO, N_2O_3 und durch viele organische Substanzen (Schönbein, J. pr. **30**. 129). H_2S reduzirt unter Abscheidung von S nach: $Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$ (Rose, P. A. **47**. 161), nur bei Ferrisalzen schwacher Säuren wird FeS und zwar unvollständig niedergeschlagen (Wackenroder, N. Br. Arch. **16**. 118). SO_2 wirkt schon in der Kälte, besonders leicht aber in der Wärme reduzirend (Vogel, J. pr. **29**. 281); $Fe_2(SO_4)_3$ (Phillip's Phil. Mag. J. **2**. 75) Fe_2Cl_6 und $Fe_2(NO_2)_6$ (Schönbein, J. pr. **56**. 357), werden vorher für einige Stunden dunkelroth gefärbt. Die Färbung verschwindet durch freie Mineralsäuren und durch feinvertheilte Metalle sofort, in der Wärme rascher als in der Kälte und beruht nach Buignet (J. Pharm. [3] **36**. 321) auf der Bildung von Ferrisulfat (vergl. Schönbein, l. c.).

Die Eisenhydroxyde, namentlich $Fe_2O_3.H_2O$ oder $Fe_2O_2(OH)_2$, verhalten sich den Basen gegenüber wie schwache zweibasische Säuren. Die hierher gehörigen Salze pflegt man als Ferrite zu bezeichnen. Sie sind im Allgemeinen leicht, in einzelnen Fällen schon durch H_2O, zersetzliche Verbindungen. Einige von ihnen werden im Mineralreiche vorgefunden.

Eisensäureanhydrid FeO_3 wurde bisher noch nicht dargestellt. Die dem Oxyde entsprechende

Eisensäure H_2FeO_4 ist nur in Form ihres Kalium und Baryumsalzes genauer bekannt. Nach der Zusammensetzung dieser Salze ist die zu Grunde liegende hypothetische Säure zweibasisch.

Eisen und Chlor.

Den Oxyden FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 entsprechend existiren drei Chloride $FeCl_2$, Fe_3Cl_8 und Fe_2Cl_6. Eisenchlorürchlorid Fe_3Cl_8 ist vielleicht als $FeCl_2.Fe_2Cl_6$ d. h. als Doppelsalz von Eisenchlorür und Eisenchlorid anzusehen.

Eisenchlorür.

Ferrochlorid.

$FeCl_2$ oder Fe_2Cl_4; MG. 126,62 oder (bei niedriger T.) 253,24; enthält in 100 Thln. 44,13 Fe, 55,87 Cl.

Vorkommen. Wurde im Innern eines Meteoreisens von Tazewell-City, Tennessee, gefunden (Smith, J. **1885**. 1025) und als grüne Masse in Rockingham County, N.-Amerika (Smith, J. **1874**. 2341).

Darstellung. Man glüht überschüssiges Fe im Cl-Strome, wobei $FeCl_2$ sublimirt, auch in einem Strome von trockenem HCl. — Fe_2Cl_6 wird im H-Strome erh. (Wöhler, A. Suppl. **4**. 255). — Man erh. Eisenfeile mit NH_4Cl und behält Fe_2Cl_4 im Rückstande: $2NH_4Cl + Fe = NH_3 + H_2 + FeCl_2$. — Fe wird in HCl gelöst, die Lsg. bis zur Trockene bei Ausschluss der Luft eingekocht und der Rückstand entwässert. Nach Geuther und Forsberg setzt man vor der Entwässerung NH_4Cl zu und entwässert, bis das NH_4Cl verjagt ist (A. **120**. 273).

Eigenschaften. Weisse, talkartige Krystallschuppen (Wöhler und Liebig, P. A. **21**. 582), wenn mittelst NH_4Cl entwässert grossblätterig, mitunter gelblich von einer Spur Fe_2Cl_6 (Rogstadius, J. pr. **86**. 309) oder auch (Pagenstecher, N. Trommsd. **3**. 1. 399) eine aus zarten, weissen, seideglänzenden Blättchen bestehende Masse; nach Sénarmont und nach Rammelsberg (J. **1857**. 224) bildet es sechsseitige, optisch einachsige Tafeln. Llösl. in Alk. und in H_2O, in letzterem zu einer farblosen Flüss., die an der Luft grün wird, an der Luft zerfliesslich. SG. 2,528 (Filhol). Schmilzt bei Rothglut, sublimirt bei stärkerem Erhitzen. D. bei Gelbglut in HCl-Atmosphäre 6,38 bis 6,67, ber. für $FeCl_2$ 4,37 (V. Meyer, B. **1884**. 1335), bei niederigerer T. entsprechend der Formel Fe_2Cl_4 (Ladenburg, A. Suppl. **8**. 55), bei 1300° und 1400° 4,34, bei 1400° und 1500° 4,29 (Nilson und Pettersson, C. r. **107**. 529). Auch nach Scott (P. A. [2] B. **7**. 149) spricht die D. der Verbindung bei hoher T. für die Formel $FeCl_2$, er fand MG. 116. $FeCl_2$ gibt, in Luft geglüht, Fe_2O_3 und Fe_2Cl_6: $6FeCl_2 + 3O = 2Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3$, in O oder mit $KClO_3$ geglüht, Cl und Fe_2O_3, mit H_2O in der

Rothglut: $3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$ (Gay-Lussac, A. ch. **22**. 224). Verhalten gegen NH_3 siehe bei Fe und N. Bildungswärme: $(Fe, Cl_2) = 82050$ cal. Lösungswärme von $FeCl_2 = 17900$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 293).

Wasserhaltiges Eisenchlorür $FeCl_2 + 2H_2O$. $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ wird in ätherischer Lsg. dem Lichte ausgesetzt, wobei es sich grün färbt und feine, grüne Kryst. der Verbindung ausscheidet (Jonas, P. A. **37**. 36). — $FeCl_2 + 4H_2O$ scheidet sich aus der genügend bei Luftabschluss eingekochten Lsg. des Fe in HCl in durchsichtig hellblauen, an der Luft grasgrün werdenden, monoklinen Kryst. aus. Krystallographische Daten bei v. Bonsdorff (P. A. **31**. 89), Reimann (Mag. Pharm. **17**. 215), Schabus (A. W. **1850**. 467), Scacchi (P. A. **109**. 365). Schmilzt erh., im Krystallwasser, zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Alk. und in 0,68 seines Gewichtes H_2O (Reimann); verwittert über H_2SO_4 zu einem weissen Pulver; SG. 1,937. 100 Thle. des trockenen Salzes nehmen 2 bis 3,66 Thle. von trockenem NO auf, wobei die Farbe dunkler wird (Graham, Phil. Mag. A. **4**. 265, 331; Schw. **55**. 200). Die alkoholische Lsg. mit ca. 17% Eisenchlorür färbt sich beim Einleiten von NO fast schwarz, nimmt ihr 25faches Vol. davon auf und entlässt das ganze NO bei mehrstündigem Kochen (Graham). In wässeriger Lsg. wird auf je 1 Mol. $FeCl_2$ fast 1 Mol. NO unter Braunfärbung (vergl. $FeSO_4$ III. S. 328) absorbirt (Peligot). Durch Lösen von 110 g Eisendraht in 520 g HCl vom SG. 1,124, Filtr., Versetzen mit 1 g HCl erhält man eine Lsg. vom SG. 1,226 bis 1,230, den Liquor ferri muriatici oxydulati oder Liquor ferri chlorati durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockene das Ferrum chloratum oder Ferrum muriaticum oxydulatum.

Nach Thomsen beträgt (Thermochem. Unters. III. 293) die Bildungswärme von $FeCl_2.4H_2O$ aus $(Fe, Cl_2, 4H_2O)$ 97200 cal., aus $(FeCl_2, 4H_2O)$ 15150 cal. und die Lösungswärme von $FeCl_2.4H_2O$ 2750 cal. Die Wärmetönung der Reaktion $(Fe, Cl_2.aq)$ ist nach demselben 99950 cal., der Reaktion $Fe(OH)_2, 2HCl.aq.$ 21390 cal. Vergl. Sabatier (C. r. **93**. 50).

Kaliumferrochlorid $2KCl.FeCl_2 + 2H_2O$ scheidet sich aus einer kochend gesättigten Lsg. von 3 Thln. KCl und 4 Thln. $FeCl_2$ in monoklinen, blaugrünen Kryst. aus (Schabus, A. W. **1850**. 450).

Ammoniumferrochlorid $2NH_4Cl.FeCl_2$, wasserhelle, blaugrüne Rhomboëder, beim Erkalten einer Lsg. von 1 Thl. $FeCl_2$ und 4 Thln. NH_4Cl in der zureichenden Menge H_2O bei Luftabschluss (Winkler, Repert. Pharm. **59**. 171) oder aus der beim Kochen von Salmiaklsg. mit Eisenfeile (Hisinger und Berzelius, Gilb. **27**. 273) erhaltenen Flüss. krystallisirend. Kryst. nach Ammoniumferrosulfat aus den gemischten Lsgn. von NH_4Cl und $FeSO_4$ aus (Vogel, J. pr. **2**. 192). Sehr llösl. in H_2O, wird an der Luft infolge von Oxydation gelb.

Cadmiumferrochlorid $2CdCl_2, FeCl_2 + 12H_2O$, isomorph mit dem analogen Cd-Mn-Salze, fast farblos, nicht verwitterbar bei gewöhnlicher T.; entsteht aus den gemischten Lsgn. äquimolekularer Mengen der Komponenten (v. Hauer, A. W. **17**. 331).

Mercuriferrochlorid $HgCl_2.FeCl_2 + 4H_2O$, honiggelbe, rhombische Säulen, zerfliesslich, isomorph mit dem analogen Manganosalze (v. Bonsdorff).

Eisenchlorürchlorid, Ferroferrichlorid $FeCl_2.Fe_2Cl_6 + 18H_2O$ (zwischen Papier gepresst). Leforts hydratisches Fe_3O_4 wird in mit einer Kältemischung gekühlter konz. HCl gelöst und die gelbe, an der Luft sich nicht oxydirende Lsg. neben H_2SO_4 und CaO bei gewöhnlicher T. verdunstet. Gelbe, undurchsichtige, zerfliessliche Krystallwarzen, bei ca. 45° schmelzbar, verliert bei 50° H_2O, bei 90° auch HCl unter Aufnahme von O. Nach dem Erwärmen lässt die Lsg. neben H_2SO_4 und CaO nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern $FeCl_2$ und Fe_2Cl_6 gesondert auskryst. (Lefort, J. Pharm. [4] **10**. 85; J. **1869**. 267).

Eisenchlorid.

Ferrichlorid.

Fe_2Cl_6; MG. bei der Verdampfungs-T. 323,98 (von 750° ab 161,99 ?); enthält in 100 Thln. 31,41 Fe, 68,59 Cl.

Vorkommen. Findet sich mitunter an den Kratern von Vulkanen.

Bildung und Darstellung. Entsteht aus Fe oder $FeCl_2$ und überschüssigem Cl in der Glühhitze als Sublimat, beim Glühen von $FeCl_2$ an Luft (siehe bei $FeCl_2$), beim Glühen des Abdampfrückstandes von wässerigem Fe_2Cl_6 im verschlossenen Kolben. In den beiden letzten Fällen ensteht nebenher Fe_2O_3. Baur (Repert. **25**. 423) glüht eine Mischung von 1 Thl. $CaCl_2$ mit 2 Thln. calcinirtem $FeSO_4$ und Deville und Troost (C. r. **52**. 920) Fe_2O_3 im raschen Strome von HCl.

Eigenschaften. Metallglänzende, irisirende, eisenfarbige, dunkle Tafeln, hexagonal, bei langsamer Kondensation des Dampfes grosse, im durchfallenden Lichte granatrothe, im auffallenden metallisch grüne Krystallblätter (Deville und Troost, C. r. **45**. 821); meist erhält man es in schwarzbraunen Krystallkrusten. Es fängt schon bei ca. 100° an zu sublimiren. Zerfliesst an der Luft zu einer dunkelbraunen Flüss., dem früher offizinellen Oleum Martis. Sehr leicht unter merklicher Erwärmung lösl. in H_2O und in Alk., mit welchem es eine kryst. Verbindung liefert (Winckler). In ätherischer Lsg. wird es durch das Licht zu $FeCl_2$ (siehe dieses) reduzirt; sie dunstet schon bei 30° Spuren von Fe_2Cl_6 ab (Vogel, J. **1869**. 268).

D. 11,39 bei 440° (Deville und Troost, A. **105**. 213), 11,14 bei derselben T. (V. und C. Meyer, B. **1878**. 477), 11,01 bei 619° (V. und C. Meyer); ber. für Fe_2Cl_6 11,23 (bez. auf Luft). Spätere Versuche von Grünewald und V. Meyer (B. **1888**. 687) ergaben, dass dem Chlorid zwar bei der Verdampfungs-T. die M.-Formel Fe_2Cl_6 zukomme, dass aber bei höherer T. Dissociation zu $FeCl_3$ eintritt. Sie fanden

bei T.	448°	518°	606°	750°	1050°	1300°
D.	10,487	9,569	8,383	5,389	5,307	5,135

Bei den sehr hohen T. war jedoch immer etwas $FeCl_2$ entstanden. Friedel und Crafts (C. r. **107**. 301) fanden die D. des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre zwischen 321 und 442° der

Formel Fe_2Cl_6 entsprechend und führen die von Meyer und Grünewald gefundenen Werthe auf Zerfall in Fe_2Cl_4 und Cl_2 zurück. Biltz (B. **1888**. 2771) fand in Chloratmosphäre als Mittel bei 518° D. 9,388. Sied. 280 bis 285° (Friedel und Crafts).

Fe_2Cl_6 tauscht in trockenem O erh. das ganze Cl gegen O um: $Fe_2Cl_6 + 3O = Fe_2O_3 + 3Cl_2$ (Gay-Lussac); in H geglüht, entsteht vorerst besonders schön kryst. $FeCl_2$, weiterhin Fe (Wöhler). Es verbindet sich direkt mit NH_3, mit PCl_4, CNCl, HCN, NOCl, NO_2. Nach Paye (A. **225**. 199), L. Meyer (B. **19** c. 97) und Scheufele (A. **231**. 152) ist es ein vorzüglicher Brom- und Jodüberträger. Schild (Berg- u. Hüttenm. Ztg. **47**. 251) schliesst aus dem Verh. des Fe_2Cl_6 zu den Schwermetallen, dass es eine Molekularverbindung von $FeCl_2$ und Cl_2 ist. Die Bildungswärme aus (Fe_2, Cl_6) beträgt 192080 cal., aus ($2FeCl_2$, Cl_2) 27980 cal., die Lösungswärme 63360 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 293).

Wasserhaltiges Eisenchlorid. Leitet man über käufliches, krystallwasserhaltiges Eisenchlorid HCl, so entsteht neben einem anscheinend aus Eisenoxychlorid bestehenden Bodensatze eine Lsg., die bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° und nachheriges Abkühlen das Hydrat $Fe_2Cl_6 + 5H_2O$ in granatrothen Krystallen, ohne vorheriges Erhitzen neben KOH verdunstend, das gewöhnliche Hydrat mit $12H_2O$ abscheidet (Engel, C. r. **104**. 1849). — $Fe_2Cl_6 + 6H_2O$ entsteht aus dem nachfolgenden $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ nach vorausgegangenem Zerfliessen desselben beim Stehen über H_2SO_4 in Form grosser Kryst. (Fritsche, J. pr. **18**. 471) oder beim Abdampfen von $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$, bis die Flüss. in der Kälte ganz erstarrt und Ersatz des weggegangenen HCl (Fritsche, Stein, Repert. **13**. 264). Die Analysen von Ordway (Sill. [2] **40**. 329) und Wittstein stimmen zu $6H_2O$, eine von Gobley ausgeführte Analyse zu $5H_2O$ und die Analyse von Fritsche zu einem dazwischen liegenden H_2O-Gehalte. Dunkelrothgelbe, rhombische Tafeln (Wittstein, Stein), S. 31°, erstarrt bei 42°, zerfliesslich. — $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ kryst. aus der Flüss., zu welcher Fe_2Cl_6 an der Luft zerfliesst (Kinast, Kastn. Arch. **20**. 281) oder aus entsprechend konz. wässeriger Lsg. von Fe_2Cl_6 bei längerem Stehen in Form blass orangegelber, halbkugeliger Warzen (vergl. Mohr, A. **29**. 173 und Winckler, Repert. **67**. 150; Sabatier, C. r. **93**. 56) oder beim Auflösen von 100 Thln. Fe_2Cl_6 in 63,25 Thln. H_2O, wobei die klare, dicke Flüss. vom SG. 1,670 (bei 25°) innerhalb 10 Minuten vollständig kryst. erstarrt (Schult). S. 35,5°.

Sabatier (l. c.) ermittelte für die Hydrate des Fe_2Cl_6 die nachstehenden Lösungswärmen, aus welchen sich die beigefügten Bildungswärmen ableiten:

	Lösungswärmen
$Fe_2Cl_6.5H_2O$ gelöst in 2400 H_2O bei 28° . . .	+42000 cal.
$Fe_2Cl_6.12H_2$ „ „ „ „ „ 20,8° . . .	+11280 „
	Bildungswärmen
$Fe_2Cl_6 + 5H_2O$ fest $= Fe_2Cl_6.5H_2O$	+14200 cal.
$Fe_2Cl_6.5H_2O + 7H_2O$ fest $= Fe_2Cl_6.12H_2$	+20720 „

Der allgemeinen Regel entgegen ist die Hydratationswärme des Fe_2Cl_6 für die nachfolgenden Mol. H_2O konstant, scheint sogar für das erste Hydrat etwas grösser zu sein als für das H_2O-freie Chlorid.

Der Reaktion ($2FeCl_2$, aq, Cl_2) entspricht nach Thomsen die Wärmetönung 55540 cal., der Neutralisation von Eisenhydroxyd durch HCl, [$Fe_2(OH)_6$, 6HCl, aq] 33840 cal. (Thermochem. Unters. 3. 293).

Fe_2Cl_6 in wässeriger Lsg. kann man, abgesehen von der Auflsg. des H_2O-freien in H_2O noch erhalten: durch Versetzen einer Lsg. von $FeCl_2$ mit genügend viel HCl, darauffolgende Oxydation mit HNO_3 in der Hitze und Kochen, bis alles entstandene NO ausgetrieben ist; durch direkte Auflsg. von Fe in Königswasser; durch Behandlung von unter H_2O befindlichem Fe mit Cl oder durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von $FeCl_2$, so lange noch davon aufgenommen wird; endlich durch Lösen von Fe_2O_3 oder einem der hydratischen Eisenoxyde in HCl (Gobley, J. Pharm. [3] 5. 301; **25.** 259; Wittstein, Repert. [2] **36.** 30; Burin de Buisson, C. r. **38.** 89; Sandrock, A. P. [2] **74.** 158; Geissler ibid. [2] **88.** 159; Erlennmeyer, N. Jahrb. d. Pharm. 5. 3; Attfield, Pharm. J. Trans. [2] **6.** 396). Eine eigenthümliche Lsg. erhält man beim blossen Zusammenschütteln der festen Hydrate $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ und $Fe_2Cl_6 + 6H_2O$, indem sich die Mischung zu einem dicklichen, braunen Liquidum vom Aussehen und den Eigenschaften des oben erwähnten Oleum Martis und vom SG. 1,545 (Kinast) verflüss.

Spezifisches Gewicht der Eisenchloridlsg. nach Schult (Forh. Skandinav. Naturf. 10. Möde **1868.** 452, aus Gmelin-Kraut, Heidelberg 1875. III. 358).

% Fe_2Cl_6	SG. bei 4,8°	SG. bei 9,7°	SG. bei 14,6°	SG. bei 19,7°
49,61	1,5609	1,5575	1,5540	1,5497
41,00	1,4413	1,4387	1,4361	1,4335
36,95	—	1,3847	1,3824	1,3800
33,25	1,3381	1,3359	1,3339	1,3317
24,60	1,2351	1,2334	1,2318	1,2298
22,54	1,2140	1,2129	1,2107	1,2090
16,79	1,1534	1,1521	1,1507	1,1491
10,45	1,0939	1,0930	1,0918	1,0901
4,65	—	—	1,0382	—
2,70	—	—	1,0221	—

Nach Gobley entsprechen den nachfolgenden SG. die untergeschrieben Gehalte:

SG.	1,45	1,26	1,16	1,11
Grad B.	45	30	20	15
Proz. Fe_2Cl_6 . .	53,8	34,6	21,3	16,3

Spezifisches Gewicht und Gehalt bei 17,5° nach Franz.

SG.	Fe_2Cl_6	SG.	Fe_2Cl_6	SG.	Fe_2Cl_6	SG.	Fe_2Cl_6	SG.	Fe_2Cl_6
	%		%		%		%		%
1,0146	2	1,1054	14	1,2155	26	1,3411	38	1,4867	50
1,0292	4	1,1215	16	1,2365	28	1,3622	40	1,5153	52
0,0439	6	1,1378	18	1,2568	30	1,3870	42	1,5439	54
1,0587	8	1,1542	20	1,2778	32	1,4118	44	1,5729	56
1,0734	10	1,1746	22	1,2988	34	1,4367	46	1,6023	58
1,0894	12	1,1950	24	1,3199	36	1,4617	48	1,6317	60

Die wässerige Eisenchloridlsg. ist braun, färbt die Haut gelb und besitzt einen herben, adstringirenden Geschmack. Beim Eindampfen zersetzt sie sich unter Bildung von Eisenoxychlorid und HCl; wenig, wenn nicht zur Trockene gedampft wird, zu einem grossen Betrage, wenn alles H_2O ausgetrieben wird. Nach Vogel (J. **1869**. 268) entweichen dabei schon unter 100° Spuren von Fe_2Cl_6. Nach Fresenius (Fr. **6**. 92) geschieht dies nicht, wenn genügend HCl vorhanden; bei Gegenwart von HCl und Chloralkali tritt auch beim Eintrocknen und weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade kein Verlust an Fe ein. Eine Lsg. von 30° B. verliert in dem Masse als die Konz. vorschreitet, immer mehr Cl als HCl (Personne, Bl. **1862**. 65). Ueber die Dissociation von Eisenchloridlsg. bei höherer T. siehe bei lösl. Eisenhydroxyd. III. S. 305, vergl. auch Debray (C. r. **68**. 913), Sénarmont (C. r. **32**. 762), Wiedemann (P. A. [2] **5**. 45).

Dissociationstabelle für Eisenchlorid in wässeriger Lsg. nach Krecke (J. pr. [2] **3**. 286).

Fe_2Cl_6 %	Bildung von Grahams lösl. Eisenhydroxyd bei:	Bildung von Péan de St. Gilles' lösl. Eisenhydroxyd bei:	Bildung von Oxychlorid bei:	Bildung von F_2O_3 bei:
32	100—130° } Die Dissociation wird beim Abkühlen wieder rückgängig	—	über 100°	140°
16	100—120°	—	„ 100°	120°
8	100—110°	—	„ 100°	110°
4	90—100°	—	90°	—
2	87°	—	87°	—
1	83° } Bleibt auch in der Kälte disociirt	100—130°	—	—
0,5	75°	100—130°	—	—
0,25	64°	100—130°	—	—
0,125	54° Bleibt auch bei längerem Stehen bei 20° disociirt	100—130°	—	—
0,0625	36° gemischt mit unlösl. Eisenhydroxyd	100—130°	—	—

Die Dissociation durchläuft demnach vier Stadien, die in den Abtheilungsüberschriften obiger Tabelle näher bezeichnet sind. Die Dissociations-T. steigt mit zunehmender Konzentration; bei konzentrirteren Lsgn. ist die Dissociation nur in der Hitze vorhanden, bei verdünnteren geht sie in der Kälte zurück und zwar nach um so längerer Zeit, je grösser die Verdünnung. Bei einem Gehalte an Fe_2Cl_6 von weniger als 1% vereinigen sich die Dissociationsprodukte überhaupt nicht mehr. Lsgn. mit mehr als 1% Fe_2Cl_6 geben bei längerem Erhitzen über 100° gelbes, in H_2O unlösl. Eisenoxychlorid, welches bei noch stärkerem Erhitzen in schwarzbraunes, wasserfreies Fe_2O_3 übergeht. Lsgn. mit weniger wie 1% Fe_2Cl_6 geben bei längerem und stärkerem Erhitzen das lösl. Eisenhydroxyd von Péan de St. Gilles. Poussereau hat die Zersetzung des Fe_2Cl_6 durch H_2O durch Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens verfolgt (C. r. **103**. 42).

Die Eisenchloridlsg. wird reduzirt: durch freien H bei Ausschluss

des Lichtes nur in geringem Betrage (Brunner, P. A. **122**. 153), durch Zn, pulveriges Ag, Fe (Berzelius, Berz. J. **12**. 164), Cu, Sn, Sb, As, Bi, Cd, Pb, Co, Ni, Au, nicht durch Pt (Napier, Phil. Mag. **1844**. 365, Fuchs), auch durch Pt (Béchamp und Saint-Pierre, C. r. **52**. 757), durch Pd (Saint-Pierre, C. r. **54**. 1077); Pt wird zu $PtCl_2$. Reduktion findet auch durch alle Substanzen statt, welche an entsprechender Stelle bei der allgemeinen Besprechung der Ferrisalze genannt wurden. Bei Gegenwart organischer Substanzen wie Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure wird Eisenchlorid in wässeriger Lsg. durch die Wirkung des Lichtes reduzirt. Oxalsäure ist weitaus am wirksamsten (Eder, M. **1**. 755). Eine Lsg. von Fe_2Cl_6 löst frisch gefällte Thonerde rasch und vollkommen schon in der Kälte zu einer braunrothen, klaren Flüss., welche durch minimale Mengen H_2SO_4 augenblicklich coagulirt wird. Der Niederschlag enthält wechselnde Mengen von Al und Fe (Schneider, B. **1890**. 1349).

$Fe_2Cl_6 . 2HCl + 4H_2O$, bernsteingelbe Krystallblätter, entstehen bei 0^0 aus der beim Ueberleiten von HCl-Gas über festes $Fe_2Cl_6 + 5H_2O$ sich bildenden Flüss. (Engel, C. r. **104**. 1708; vergl. Sabatier, C. r. **104**. 1849).

Doppelchloride vom Typus $Fe_2Cl_6 . 4MCl_2 + 2H_2O$ ($M = K_2$, Rb_2, $(NH_4)_2$, Mg, Be) entstehen nach Neumann (B. **1885**. 2890; A. **244**. 329) in regulären Octaëdern oder Rhombendodekaëdern auf Zusatz des entsprechenden Metallchlorids zu einer Auflsg. von Fe_2Cl_6 in starker HCl, das K- und NH_4-Salz auch durch Einleiten von HCl in konz. Lsgn. von K- oder NH_4-Eisenalaun (Hensgen, B. **1878**. 1778). Diese Verbindungen, besonders das Mg-Salz sind sehr zerfliesslich. Analoge Salze des Na, Li, Br, Sr, Zn, Cd, Pb, Ag, Mn sind nach Neumann nicht zu erhalten.

Kaliumferrichlorid $4KCl . Fe_2Cl_6 + 2H_2O$, gelbroth, monoklin durch wenig H_2O in die Komponenten zerlegbar, entsteht durch Verdunsten einer sehr konz. gemischten Lsg. von Fe_2Cl_6 und KCl neben H_2SO_4 (Fritsche, J. pr. **18**. 483).

Ammoniumferrichlorid $4NH_4Cl . Fe_2Cl_6 + 2H_2O$ entsteht wie das Vorige (Fritsche) in hemiprismatischen Kryst. Genth (J. pr. **71**) erhielt bei Eindampfen der gemischten Lsgn. bei 15 bis 20^0 Rectangulär-octaëder, die sich bei Erwärmen auf 40^0 in die hemiprismatische Modifikation umwandelten; diese geht nach kurzer Zeit an der Luft in die ursprüngliche zurück.

Natriumferrichlorid. Fe_2Cl_6 gibt mit NaCl eine bei 200^0 schmelzende und bei dieser T. sehr dünnflüss. Verbindung (Deville, C. r. **43**. 970).

Eisenoxychloride.

Basische Eisenchloride.

A. *Lösliche.* Eine Lsg. von Fe_2Cl_6 löst, ohne ihre saure Reaktion ganz zu verlieren, grosse Mengen von Eisenhydroxyd zu einer dunkelrothen, adstringirend, nicht tintig schmeckenden Flüss. um so leichter, je frischer das Hydroxyd, um so langsamer, je mehr davon schon gelöst ist (Phillips, Phil. Mag. A. 8. 406; Br. Arch. **39**. 39; Béchamp, A. ch. [3] **57**. 296). Die am meisten Base enthaltende Lsg. mit $Fe_2Cl_6 : Fe_2O_3 = 1:23$ er-

hielt Béchamp durch mehrwöchentliches Digeriren von Eisenhydroxyd mit Fe_2Cl_6-Lsg., als nicht filtrirbare, nur in dünnen Schichten klare Flüss., die Verdünnung und auch Kochen vertrug, aber wie alle ähnlichen Lsgn., die mehr als $5Fe_2O_3$ auf $1Fe_2Cl_6$ enthielten, auf Zusatz von K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, KBr, KCNS alles Fe herausfallen liess (Ordway, Sill. [2] 26. 197). — Trägt man nach Pettenkofer (Repert. [2] 41. 289) in Fe_2Cl_6 so lange Eisenhydroxyd ein bis die saure Reaktion und der Tintengeschmack verschwunden sind, so enthält die Lsg. $2Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$. — Eine $5Fe_2O_3$. Fe_2Cl_6 enthaltende Lsg. entsteht durch mehrtägiges Digeriren im Winter (Béchamp). — Lsgn. mit weniger als $10Fe_2O_3$ auf $1Fe_2Cl_6$ lassen sich bei 40 bis 50° eintrocknen ohne ihre Löslichkeit zu verlieren (Ordway, Béchamp). So hinterlässt die Lsg. mit $9Fe_2O_3$ auf $1Fe_2Cl_6$ bei 50° schwarze Schuppen, die erst bei 170° unlösl. werden und bei 220° sich in H_2O, Fe_2Cl_6 und Fe_2O_3 zersetzen. HCl, HNO_3, H_2SO_4 fällen aus diesen Lsgn. unlösl. basische Fe-Verbindungen. Nur die durch HCl oder HNO_3 gefällten Niederschläge lösen sich wieder auf Zusatz von H_2O (Béchamp, Jeannel, C. r. 66. 799). Die Lsg. $9Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$ wird auch durch Wein- oder Citronensäure gefällt (Jeannel). Lsgn., welche bis 18 oder $20Fe_2O_3$ auf $1Fe_2Cl_6$ enthalten, werden durch $Ba(NO_3)_2$, solche mit im Maximum mit $12Fe_2O_3$ durch Bleiacetat nicht gefällt. Ein Gemenge beider Salze bewirkt jedoch eine Fällung. Lsgn. mit $12Fe_2O_3$ lassen sich noch ohne Trübung mit Alk. und dann mit Ae. mischen, solche mit $20Fe_2O_3$ geben auf Zusatz von Alk. zwar keinen Niederschlag, einen reichlichen jedoch auf darauffolgenden Zusatz von Ae. (Béchamp). Sonstiges Verhalten: mit Ferrocyankalium einen dunkelblaugrünen Niederschlag; mit $(NH_4)_2S$ bisweilen keine Fällung; mit $AgNO_3$ in verd. Lsgn. mit 6 bis $12Fe_2O_3$ auf $1Fe_2Cl_6$ kein Niederschlag, in konz. Lsg. rothe, in H_2O lösl. Fällung (von Eisenoxychlorid), die sich in H_2O klar löst. Ebenso $Hg_2(NO_3)_2$ (Béchamp).

Auch beim Versetzen von Eisenchloridlsg. mit NH_3, KOH, NaOH, den gallertigen Hydroxyden des Zn, Mg, Cu entstehen ähnliche rothe Lsgn. von Eisenoxychloriden. Die Grenze wird hier bei $5Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$ erreicht, indem das gleichzeitig gebildete Metallchlorid verhindert, dass eine basischere Verbindung in Lsg. bleiben kann (Béchamp).

B. *Unlösliche.* Basische Eisenchloride von verschiedener, nicht konstanter Zusammensetzung scheiden sich aus: beim allmählichen Zusatz von starken Basen zu Fe_2Cl_6-Lsg. über jenen Punkt hinaus, wo sich das anfänglich ausgeschiedene Eisenhydroxyd noch löst, bei Oxydation von $FeCl_2$-Lsg. durch Luft (Wittstein, Repert. [2] 36. 30), oder durch nicht überschüssige HNO_3 und Zusatz von wenig HCl (Bechamp), bei längerem Kochen von Fe_2Cl_6 mit viel H_2O (Béchamp), beim Rosten von Fe in Gegenwart von Chloriden, z. B. in HCl enthaltender Luft oder in H_2O, welches NaCl enthält.

Das Oxychlorid Wittstein's zeigt, zwischen Papier trocken gepresst, die Zusammensetzung $Fe_2Cl_6.6Fe_2O_3.9H_2O$, ist ein gelbbraunes Pulver und gibt in Berührung mit H_2O Cl als HCl ab.

Béchamp's unlösl., aus Fe_2Cl_4 dargestelltes Oxychlorid ist ein gelber, in H_2O, nicht in HCl schwierig lösl. Niederschlag von je nach der angewandten Menge HCl und der Konzentration der Chlorürlsg. wechselnder Zusammensetzung, gibt an H_2O HCl ab, doch entzieht ihm selbst

starke NH_3-Lsg. auch beim Kochen nicht alles Cl. Béchamp's Oxychlorid aus Fe_2Cl_6 war bei 100° getrocknet $2Fe_2Cl_6.25Fe_2O_3.41H_2O$.

Rousseau (C. r. **110**. 1032; **113**. 542) erhielt $Fe_2Cl_6.2Fe_2O_3.3H_2O$ in orthorhombischen, rothbraunen Kryst., indem er 12 g Fe_2Cl_6 mit 2 g H_2O im offenen Rohre erst im Wasserbade, dann bis zur vollständigen Verflüssigung allmählich auf 150° erh., ein Stück Marmor zufügte, das Rohr zuschmolz und 20 Stunden auf 200° erh. Entsteht auch durch blosses Erhitzen einer sehr konz. Lsg. von Fe_2Cl_6 auf 120 bis 220°. Durch siedendes H_2O verliert die Substanz im Verlaufe von 120 Stunden alles Cl nnd verwandelt sich ohne Aenderung ihrer optischen und krystallographischen Eigenschaften in ein dem Goethit gleich zusammengesetztes, bernsteingelbes Hydrat $Fe_2O_3.H_2O$. Wird Fe_2Cl_6 wie oben angegeben mit Marmor, jedoch auf 250 bis 280° erh., so entsteht $Fe_2Cl_6.2Fe_2O_3$ in rothbraunen Blättchen, welches bei mehrtägigem Erhitzen mit H_2O und Marmor in schön braunrothes Fe_2O_3 übergeht. Beim Erhitzen von Fe_2Cl_6 mit Marmor und wenig H_2O auf 300 bis 340° bilden sich grosse, braunschwarze Blätter von $Fe_2Cl_6.3Fe_2O_3$. Sämmtliche kryst. Ferrioxychloride Rousseau's sind in verd. Säuren wlösl. und werden durch anhaltendes Erhitzen mit H_2O schliesslich in Fe_2O_3 übergeführt.

Eisenhypochlorit konnte weder Balard aus ClOH und Eisenhydroxyden oder $Ca(OCl)_2$ und $F_2(SO_4)_3$ noch Grouvelle aus Eisenhydroxyd durch Ueberleiten von Cl darstellen; in letzterem Falle scheint freie ClOH neben Fe_2Cl_6 zu entstehen.

Ferrochlorat, nur in Form einer farblosen, sehr veränderlichen Lsg. aus Fe_2SO_4 und $BaClO_3$ erhalten, wird bald rothgelb und sauer unter Bildung von Ferrichlorat und Abscheidung von zimmtfarbigem basischem Ferrichlorat (Wächter, J. pr. **30**. 321). Wärmetönung der Neutralisation [$Fe_2(OH)_6$, $6HClO_3$, aq] ist 32330 (Thomsen, Thermoch. Unters. **3**. 293).

Ferroperchlorat in Lsg. aus $Ba(ClO_4)_2$ und $FeSO_4$ (Serullas, A. ch. **46**. 305) oder durch Auflösen von Fe in wässeriger $HClO_4$ erhalten (Roscoe, A. **121**. 355). Die Lsg. hinterlässt farblose Kryst., die auf glühender Kohle verpuffen.

Ferriperchlorat entsteht in Lsg. durch Einwirkung von Eisenhydroxyd auf wässerige $HClO_4$ (Michaelis, Braunschweig 1889, IV, 617).

Eisen und Brom.

Eisenbromür.

Ferrobromid.

$FeBr_2$ oder Fe_2Br_4; MG. 215,40[1]; 100 Thle. enthalten 25,94 Fe, 74,06 Br.

Entsteht aus Fe und Br, aber nur in mässiger Glühhitze (Liebig, Schw. **48**. 107; Berthemot, A. ch. **44**. 391; J. Pharm. **16**. 657; Scheufelen,

[1]) Minimum.

A. **231**. 156), oder beim Erhitzen von Fe mit NH_4Br (Löwig), oder beim Abdampfen seiner blaugrünen, wässerigen Lsg., die man aus Fe, 2Br und H_2O oder Fe und wässeriger HBr erhält. Kryst., grünlich gelbe, schwer schmelzbare Masse, die in Luft geglüht Fe_2Br_6 und Fe_2O_3 liefert (Löwig).

$FeBr_2 + 6H_2O$, kryst. beim Erkalten der durch Abdampfen konz. wässerigen Lsg. in sechsseitigen, blassgrünen, zerfliesslichen, in H_2O und Alk. lösl. Tafeln (Löwig). Für (Fe, Br_2, aq) fand Thomsen (Thermoch. Unters. **3**. 293) die Wärmetönung 78070 cal.

Mercuriferrobromid, trübe, gelbliche Säulen (v. Bonsdorff).

Eisenbromid.

Ferribromid.

Fe_2Br_6; MG. 590,32; 100 Thle. enthalten 18,93 Fe, 81,07 Br.

Entsteht aus $FeBr_2$ und Br beim Erhitzen, am besten in luftleeren Einschmelzröhren, auf 170° (Löwig, Scheufelen l. c.) oder beim Abdampfen der wässerigen Lsg., die man aus Fe, H_2O und überschüssigem Br erhält (Liebig). Braunrothe, sechsseitige Tafeln, vielleicht rhombisch, von schillerndem Metallglanze, llösl. in H_2O, Alk., Ae.; sublimirt theils unzersetzt in musivgoldähnlichen Blättchen, theils zerfällt es in $FeBr_2$ und Br. Die Lsg. hinterlässt beim Abdampfen keine Kryst., sondern einen Fe_2Br_6 neben basischem Eisenbromid enthaltenden Syrup. Sie löst Au (Niklès, A. ch. [4] **10**. 318). Beim Kochen zersetzt sie sich nach: $Fe_2Br_6 = 2FeBr_2 + Br_2$ (de Koninck, Z. ang. Ch. **1889**. 149).

Basische Eisenbromide, Eisenoxybromide, entstehen beim Abdampfen der wässerigen Lsg. von Fe_2Br_6 (Löwig), Versetzen einer Lsg. von Fe_2Br_6 mit ungenügender Menge Alkali (Löwig), Oxydation einer Lsg. von Fe_2Br_4 an der Luft (Löwig), durch Lösen von Eisenhydroxydgallerte in wässerigem Fe_2Br_6 (Béchamp, A. ch. [3] **57**. 313) oder in ungenügender wässeriger HBr (Ordway, Sill. [2] **26**. 197). Béchamp erhielt nach dreimonatlicher Digestion $Fe_2Br_6 . 14Fe_2O_3$. Nach Ordway nehmen 2HBr mindestens $5Fe_2O_3$ auf. $AgNO_3$ erzeugt in den verd. Lsgn. aller basischen Eisenbromide eine Fällung, die weniger als $10Fe_2O_3$ auf Fe_2Br_6 enthalten; bei basischeren entsteht eine Fällung nur in konz. Lsg. Letztere scheint nicht AgBr zu sein (vergl. S. 315 und die entsprechenden Cr-Verbindungen).

Ferrobromat. Berzelius erhielt beim Verdampfen einer Lsg. von $FeCO_3$ in $HBrO_3$ im Vakuum ein in Octaëdern kryst. Salz, dessen Lsg. äusserst zersetzlich ist. $FeSO_4$ gibt mit $KBrO_3$ einen braunen Niederschlag von basischem Ferrisulfat (Löwig, Rammelsberg).

Ferribromat in rothgelber, auch im Vakuum abgedampft, nicht kryst. Lsg. entsteht aus $Fe_2(OH)_6$ und wässeriger $HBrO_3$, hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen braunen, in H_2O zum geringsten Theile lösl. Rückstand von $5Fe_2O_3 . Br_2O_5 + 30H_2O$ (Rammelsberg, P. A. **55**. 68).

Eisen und Jod.

Eisenjodür.

Ferrojodid.

FeJ_2 oder Fe_2J_4; MG. 308,96; 100 Thle. enthalten 18,09 Fe, 81,91 J.

Eisenfeile wird im bedeckten Porzellantiegel rasch zum Glühen erh., während man mehreremale kleine Mengen J einträgt; nach eingetretener Glut wird das J in grösseren Antheilen eingetragen und weiter erh., bis sich kein J-Dampf mehr zeigt. Dieses Produkt scheint eine in höherer T. beständige, jodreichere Verbindung zu enthalten. Denn sobald beim Erkalten die T. unter die Glühhitze gesunken ist, entwickelt sich plötzlich wieder eine grosse Menge J-Dampf. So dargestellt graue, blättrige Krystallmasse (Carius und Wanklyn, A. **120**. 69) vom S. 177° in H_2O llösl. mit grünlicher Farbe.

$FeJ_2 + 5H_2O$ wird aus der durch Einkochen (Kerner, A. **29**. 189) oder Abdampfen auf dem Wasserbade (Smith, Phil. Mag. J. **7**. 156) genügend konz. wässerigen Lsg. des FeJ_2 in dunkelbraungrünen Kryst. erhalten. Eine Lsg. von FeJ_2 gewinnt man durch Digestion von 1 Thl. Eisenfeile mit 3 bis 4 Thln. J und H_2O. Sie ist farblos oder bläulichgrün, oxydirt sich leicht an der Luft unter Abscheidung von basischem Salze und gibt mit H_2O_2 eine aus Eisenhydroxyd und J bestehende Fällung (Weltzien, A. **138**. 129). Sie löst J auf. Die Bildungswärme von FeJ_2 in Lsg. (Fe, J_2, aq) ist 47650 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293). Verhalten von Lsgn. des FeJ_2 gegen Stärke und Filtrirpapier siehe bei Salzer (Ch. Z. **16**. 421). Liquor ferri jodati, eine Lsg. von FeJ_2, wird in den Apotheken bei Bedarf frisch bereitet.

Die Existenz einer **höheren Jodirungsstufe des Fe** ist zweifelhaft (Kerner, A. **30**. 117; Oberdörffer, N. Br. Arch. **22**. 296; Lassaigne, J. chim. méd. 5. 333; Squire, Phil. Mag. J. **9**. 79; Mohr, A. **105**, 53; Niklès, A. ch. [4] 5. 161). Ueber basisches Eisenjodid siehe Ordway (Sill. [2] **26**. 197).

Mercuriferrojodid, gelbbraune Säulen, leicht oxydabel, erhält man beim Verdunsten einer Auflsg. von HgJ_2 in wässerigem FeJ_2 (v. Bonsdorff).

Ferrojodat, anfangs weisser, sich bald gelb färbender Niederschlag, wlösl. in H_2O, lösl. in $FeSO_4$, entsteht durch Fällung von nicht überschüssiger Lsg. von $FeSO_4$ mit KJO_3 (Pleischl, Geiger, Mag. Pharm. **9**. 252; Rammelsberg, P. A. **44**. 559). Verhalten von Fe gegen wässerige HJO_3 (vergl. Connell, N. Ed. Phil. J. **11**. 72). Ferrojodat wird durch O zu braunem basischen Ferrijodat (Rammelsberg).

Ferrijodate. $\mathbf{Fe_2O_3 . 2J_2O_5 + 8H_2O}$, gelbweisser Niederschlag mit einem Stich ins Röthliche, aus einer Lsg. von Eisenalaun durch Natriumjodat gefällt, wlösl. in HNO_3, gibt beim Glühen J, O und Fe_2O_3 (Rammelsberg). Pleischl sowie Geiger erhielten ein ähnliches in 500 Thln. H_2O lösl. Salz aus Fe_2Cl_6 mit Kaliumjodat.

$\mathbf{3Fe_2O_3 . 5J_2O_5 + 15H_2O}$ (Rammelsberg) aus gemischten Lsgn. von $FeSO_4$ und Kaliumjodat bei längerem Stehen.

Ferroperjodat (?), gelbweisser, in verd. HNO_3 lösl. Niederschlag aus Ferrosalzlsgn. mit Kaliumperjodat (Benckiser, A. **17**. 270), der jedoch nach Rammelsberg (P. A. **134**. 528) Ferrijodat ist.

Ferriperjodat $Fe_2O_3.J_2O_7 + 21H_2O$, fällt aus Ferrisalzen durch $2K_2O.J_2O_7 + 9H_2O$ als braungelber Niederschlag (Rammelsberg; vergl. Benckiser).

Eisen und Fluor.

Eisenfluorür, Ferrofluorid $FeFe_2$ oder Fe_2Fl_4. Durch gelindes Erhitzen des H_2O-haltigen Salzes bei Luftabschluss erhalten; weiss, beim Glühen an der Luft unveränderlich (Berzelius, Scheurer-Kestner, A. ch. [3] **68**. 472).

$FeFl_2 + 8H_2O$ scheidet sich beim Abdampfen der Lsg. von Fe in warmer, wässeriger HFl in weissen, rechtwinkeligen Tafeln, an der Luft blassgelb werdend (Berzelius), in hellgrünen Prismen (Scheurer-Kestner) aus; in H_2O wlösl., bei Gegenwart von HFl leichter lösl.; entlässt, bei Luftzutritt rasch erh., etwas HFl unter Bildung von wenig Fe_2O_3.

Kaliumferrofluorid $2KFl.FeFl_2$, körnige Kryst., in H_2O lösl. (Berzelius, Scheurer-Kestner) Wagner (B. **19**. 897) beschreibt ein H_2O-haltiges Kaliumferrofluorid sowie ein H_2O-freies und ein H_2O-haltiges Ammoniumferrofluorid.

Eisenfluorid, Ferrifluorid Fe_2Fl_6 sublimirt bei Weissglut aus dem H_2O-haltigen Salze in farblosen Würfeln oder vielleicht Rhomboëdern, leichter schmelzbar als Al_2Fl_6 (Deville, Inst. **1859**. 143; A. ch. [3] **49**. 85).

$Fe_2Fl_6 + 9H_2O$ scheidet sich beim Abdampfen der Lsg. von Fe_2O_3 in wässeriger HFl in blassfleischrothen (Berzelius) oder farblosen (Scheurer-Kestner) Krystallen ab, in H_2O vollständig, aber langsam lösl. Scheurer-Kestner erhielt durch Oxydation von $FeFl_2$ mit HFl und HNO_3 ein farbloses Salz, welches bei 100° 3 Mol. H_2O verlor.

Kaliumferrifluoride. **$4KFl.Fe_2Fl_6 + H_2O$.** Wird durch Eintropfen von KFl in überschüssiges Fe_2Fl_6 (Berzelius, P. A. **4**. 129) oder aus berechneten Mengen von Fe_2Cl_6 und KFl bei Gegenwart von bernsteinsaurem Ammonium oder aus KCNS und Ammoniumferrifluorid (Nicklès, J. Pharm. [4] **7**. 15; Guyot, C. r. **71**. 274) dargestellt. Farblose, in kaltem H_2O wenig, in heissem leichter lösl. Kryställchen, gibt mit $Bi(NO_3)_3$ erst beim Erhitzen eine milchige Fällung, mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, der in der Wärme gelb wird. Christensen (J. pr. [2] **35**. 161) erhielt anscheinend dasselbe Salz durch Schmelzen von Eisenhydroxyd mit KFl.HFl und nachheriges Behandeln mit verd. HFl als weisses Krystallpulver.

$6KFl.Fe_2Fl_6$. Fe_2Fl_6 wird in überschüssiges KFl getropft (Berzelius). Gleicht in den äusseren Eigenschaften dem vorigen (vergl. Wagner, B. **1886**. 897).

Natriumferrifluoride. **$4NaFl.Fe_2Fl_6 + H_2O$.** Fe_2Cl_6 wird zu konz. Lsg. von NaFl getropft, bis der anfangs entstandene weisse Niederschlag eines Na-reicheren Salzes sich eben wieder gelöst hat, und dann mit lauem Alk. gefällt. Braune Flocken, ziemlich lösl. in H_2O,

in dieser Lsg. in der Hitze zersetzlich; reagirt mit Ferricyankalium und mit Rhodankalium erst nach Zusatz eines Tropfens H_2SO_4; gibt mit $Pb(NO_3)_2$ und mit $Bi(NO_3)_3$ weisse, im Ueberschusse der Fällungsmittel und in NaFl lösl. Niederschläge, mit $Hg_2(NO_3)_2$ einen weissen, unlösl. Niederschlag (Nicklès, J. Pharm. [4] **10**. 14). $6NaFl.Fe_2Fl_6$ (Wagner, B. **1886**. 897).

Ammoniumferrifluoride. $4NH_4Fl.Fe_2Fl_6$. Aus NH_4Fl und Fe_2Fl_6 oder Fe_2Cl_6, verhält sich gegen Blei- und Bi-Salze wie die analoge K-Verbindung, in die es auf Zusatz von KCNS übergeht, ist jedoch leichter lösl. (Nicklès, J. Pharm. [4] **7**. 15.

$6NH_4Fl.Fe_2Fl_6$, glänzende, farblose Reguläroctaëder, in H_2O wlösl. (Marignac, A. ch. [3] **60**. 306; Wagner, B. **19**, 897).

Eisenoxyfluorid, basisches Ferrifluorid $3Fe_2O_3.Fe_2Fl_6 + 4H_2O$, rostgelbes Pulver, durch Fällen von Fe_2Fl_6 mit NH_3 in geringem Ueberschusse (Berzelius, Scheurer-Kestner, vergl. Gmelin-Kraut. Heidelberg 1875. III. 364).

Eisen und Schwefel.

Wenn man von Arvfedsons (P. A. **1**. 72) Achtelschwefeleisen Fe_8S und Halbschwefeleisen absieht, von denen sich das eine in der Glühhitze aus $2Fe_2O_3.SO_3$ und H, das andere ebenso aus $FeSO_4$ oder nach Berthier (A. ch. **22**. 241) aus Fe und FeS beim Zusammenschmelzen bilden soll, welche beide vielleicht Gemenge von Fe und FeS sind, wie Warren (Ch. N. **58**. 177) nachzuweisen versucht hat, so kennt man die dem FeO und Fe_2O_3 entsprechenden S-Verbindungen FeS und Fe_2S_3, während ein Fe_3S_4 wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt ist. Ausserdem existiren Fe_8S_9 oder vielleicht Fe_7S_8 und FeS_2, denen keines der bekannten Eisenoxyde analog ist. Die beiden Elemente vereinigen sich direkt bei mässiger Hitze zur S-reichsten, bei hoher T. zur S-ärmsten Verbindung. Die letztere nimmt, mit S zusammengeschmolzen und nicht zu hoch erh., noch S auf, die erstere, stark erh., verliert davon. So sind die einzelnen Schwefelungsstufen in einander überführbar. Fe und S vereinigen sich auch bei gewöhnlicher T. unter hohem Drucke (Spring, B. **16**. 1001).

Einfach-Schwefeleisen.

Eisensulfür, Ferrosulfid.

FeS; MG. 87,86 [1]); enthält in 100 Thln. 63,60 Fe, 36,40 S.

Vorkommen. Als Troilit spärlich in Meteoriten und in Grubenwässern, mit S-reicheren Produkten gemengt, als Reduktionsprodukt von $FeSO_4$ (Berzelius, Chevreul, C. r. **43**. 218).

Darstellung und Bildungsweisen. 3 Thle. Schmiedeeisen werden mit 2 Thln. S geschmolzen und stark geglüht oder man taucht

---

[1]) Minimum.

weissglühendes Stabeisen in S, der sich in einem gusseisernen Tiegel befindet, und auf starke Glühhitze gebracht wird. Gusseisen wird von S nicht angegriffen. Das käufliche Eisensulfür hat meist die Zusammensetzung Fe_6S_5 — es wurde wohl auch als Fünfsechstelschwefeleisen bezeichnet — und geht erst durch starkes Glühen mit überschüssigem S in FeS über (Proust, Bredberg, Rammelsberg, A. B. **1862.** 681; P. A. **121.** 342; Evain, A. ch. **25.** 106; Schw. **43.** 330). — Die S-reicheren Sulfide liefern durchweg beim Glühen in H oder mit der entsprechenden Menge Fe FeS (Rose, P. A. **5.** 533; Plattner, P. A. **47.** 369; Schaffgotsch, ibid. **50.** 533; Rammelsberg). — Die Verbindungen des Fe mit O, mit O und S, mit Cl und die Fe-Salze flüchtiger Säuren liefern mit S im H-Strome FeS (Rose, P. A. **110.** 120; Handb. Leipzig 1867, **2.** 96) ebenso trockenes $FeSO_4$ beim Glühen mit Kohle (Berthier, A. ch. **22.** 241) oder S (Stolba). — Fischer (N. J. **6.** 1. 298) erhält es durch Glühen von Eisenfeile mit C und $PbSO_4$ neben Pb; Cavazzi (Ch. C. **1887.** 888) durch heftiges Glühen von Eisenfeile im Dampfe von CS_2. — In regelmässigen hexagonalen Prismen, citronengelb bis schwarz, wird es durch anhaltendes, zuletzt heftiges Glühen von Fe_3O_4 in H_2S gewonnen (Sidot, C. r. **66.** 1257; Friedel).

Eigenschaften. Metallglänzende, gelbe Masse, gibt ein gelbes Pulver. Es ändert seine Zusammensetzung nicht, wenn man es bei Luftausschluss für sich oder mit H der Weissglut aussetzt. Gelinde an der Luft geglüht, oxydirt es sich theilweise zu $FeSO_4$ und hinterlässt nach stärkerem Erhitzen Fe_2O_3. Es löst sich, wenn rein, in verd. H_2SO_4 oder HCl ohne Abscheidung von S unter Entwickelung von reinem H_2S zu den entsprechenden Ferrosalzen. Oxydirende Säuren bilden das entsprechende Ferro- oder Ferrisalz und S oder H_2SO_4 bezw. $FeSO_4$. Die Reaktion mit H_2O-Dampf in der Glühhitze vollzieht sich in zwei Phasen: $FeS + H_2O = FeO + H_2S$ und $3FeO + H_2O = F_3O_4 + H_2$. Der Prozess verläuft in Bezug auf die Austreibung des S unvollständig (Regnault, A. ch. **62.** 379). Cl gibt mit erwärmtem FeS Chlorschwefel und Fe_2Cl_6 (Rose, P. A. **42.** 540). Beim Schmelzen mit PbO bildet sich FeO, Pb und SO_2 (Berthier, A. ch. **39.** 253). Aequimolekulare Mengen von trockenem Na_2CO_3, CaO, BaO u. s. w. mit FeS im Kohletiegel geschmolzen, liefern Gusseisen (Berthier, A. ch. **31.** 170).

Hydratisches Eisensulfür kommt im schwarzen, übelriechenden Schlamme der Abtritte, Gruben, Teiche und Moräste und in den schwarzen Fäces nach Genuss von Fe-Präparaten vor (Braconnot, A. ch. **50.** 213) und entsteht unter starker Wärmeentwickelung aus einem Brei von gepulvertem Fe, S und H_2O bei Luftabschluss als schwarze Masse. Es wird gewöhnlich nach $FeX_2 + \overset{I}{M}_2S = 2MX + FeS$ aus Ferrosalzen und Schwefelalkali gewonnen. Es bildet sich nach Vauquelin auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Fe, wobei es sich in H_2O mit dunkelgrüner Farbe und Tintengeschmack theilweise löst (Scherer's J. **6.** 63; Gilb. **9.** 42). Es löst sich in heissem H_2O zwar wenig, aber doch mehr als in kaltem (Berzelius). Die bei Luftabschluss dargestellte Lsg. von FeS in H_2O ist farblos (Vauquelin, J. Pharm. **13.** 266; vergl. O. Henry, J. Pharm. **24.** 218). Wird von Ammoniumsalzlsgn. angegriffen (de Clermont, B. **12.** 2092). Oxydirt sich sehr energisch unter Wärmeentwickelung, bei grossen Massen selbst unter

Entzündung an der Luft zu Fe_2O_3 und S oder zu $FeSO_4$. Gibt mit den Salzen des Cd, Cu, Ag, Pb die entsprechenden Metallsulfide. Löst sich selbst in verd. Mineralsäuren und vielen organischen Säuren in der Kälte unter sehr lebhafter Entwickelung von H_2S und wird zur Darstellung des letzteren benutzt.

Kaliumferrosulfid $K_2S.2FeS$ hinterbleibt beim Glühen von $K_2S.Fe_2S_3$ in H, wobei sich dasselbe schwarz färbt, ohne seinen Glanz und seine äussere Krystallform zu ändern (Schneider, P. A. **136.** 460; Z. **1869.** 6-9; J. pr. **108.** 16), findet sich unter den Nebenprodukten der Gewinnung von Blutlaugensalz und Rhodankalium nach der Liebig'schen Methode und kann auch durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Fe, 5 Thln. K_2CO_3 und 5 Thln. S in nadelförmigen Krystallblättchen mit starkem, halbmetallischem Glanze, an kryst. $KMnO_4$ erinnernd, erhalten werden (Preis, J. pr. **107.** 10).

Natriumferrosulfid $Na_2S.2FeS$ erhielt Brunner (Arch. phys. nat. **22.** 68) durch Calciniren von $Na_2S_2O_3$ mit Eisenoxalat in prismatischen, bronzerothen Krystallen.

Zinnferrosulfid $3ZnS.FeS$, kommt natürlich als Marmatit vor (Boussingault, P. A. **17.** 399).

Cuprocupriferrosulfid $Cu_2S.CuS.FeS$, kommt mit sehr wechselnder Zusammensetzung als Bornit oder Buntkupfererz vor.

Kaliumeisenkupfersulfid $K_2FeCu_3S_4$ wurde von Schneider (l. c.) durch Zusammenschmelzen von 10,5 Thln. Kupferpulver, 3 Thln. Eisenpulver, 72 Thln. K_2CO_3 und 72 Thln. S und Auslaugen der Schmelze in blau und roth angelaufenen, an der Luft ziemlich beständigen Krystallblättern des rhombischen Systems erhalten. Schneider sieht die Verbindung entweder als $K_2S.FeS.Cu_2S.CuS$ oder, was weniger wahrscheinlich, als $2K_2S.3Cu_2S.Fe_2S_3$ an.

Natriumeisenkupfersulfid $Na_2FeCu_3S_4$ entsteht in analoger Weise wie das vorhergehende Produkt. Es bildet dünne, bronzeartige, anscheinend rhombische Krystallblätter (Schneider).

Eisensulfürsulfid.

Ferroferrisulfid, Magnetkies.

Fe_8S_9 oder Fe_7S_8.

Die natürlichen Magnetkiese verschiedener Fundorte weichen in ihrer Zusammensetzung nicht unerheblich von einander ab. Sie enthalten 38,44 bis 40,14% S und 61,56 bis 59,86% Fe. Aus diesen Zahlen lassen sich verschiedene Formeln des allgemeinen Typus Fe_nS_{n+1} ableiten. Nach Rammelsberg (P. A. **121.** 327) bewegt sich n zwischen 5 und 10. Die reinsten Varietäten entsprechen der Berzelius'schen Formel Fe_7S_8 oder noch besser Fe_8S_9. Lindström (B. **1876.** 858) nimmt die Formel Fe_7S_8, welche der mittleren Zusammensetzung am besten entspricht, als die richtige an (vergl. Knop, Jahrb. Min. **1873.** 520). Der Magnetkies kryst. hexagonal, ist speisgelb bis tombakbraun, wird vom Magnet angezogen und ist oft selbst ein Magnet (retractorisch und attractorisch). Künstlich wird Eisensulfürsulfid durch Erhitzen

von FeS_2 auf Rothglut (Berzelius, Rammelsberg, Bredberg, P. A. **17**. 271) oder durch andauerndes stärkeres Glühen von Fe_2O_3 in H_2S (Rammelsberg) erhalten. Das aus Schwefelkies gewonnene Produkt ist ein graues, nicht magnetisches Pulver vom SG. 4,94, während SG. des natürlichen Magnetkies zu 4,4 bis 4,68 gefunden wurde. Bei der Darstellung von kryst. FeS nach Sidot bildet sich zuerst ein stark polarmagnetisches Eisensulfürsulfid — Fe_3S_4 ? — von welchem kleine, linsenförmige Stücke bei Annäherung eines Magneten in drehende Bewegung gerathen. Die Eisensulfürsulfide lassen sich als $nFeS.Fe_2S_3$ auffassen. Gautier und Hallopeau (C. r. **108**. 806) erhielten aus Fe und CS_2 bei 1300 bis 1400° neben FeC_2 eine kryst. gelblichgraue, bronzeglänzende Schmelze von Fe_3S_4 (?) mit dem SG. 6,957 bei 0° und der Härte 3,8.

Eisensesquisulfid.

Ferrisulfid.

Fe_2S_3; MG. 207,70; 100 Thle. enthalten 53,81 Fe, 46,19 S.

Entsteht bei Erhitzen von Fe mit S bis zum Erweichen des Glases (Rammelsberg), durch Einwirkung von H_2S auf Eisenhydroxyd bei 100° (Berzelius, Brescius, D. **192**. 195), durch Erhitzen von FeS mit S auf schwache Rothglut. Fe_2O_3 und H_2S wirken nur bei Gegenwart von H_2O und auch da nur unvollständig auf einander; unterhalb der Glühhitze entsteht nach Rammelsberg das Oxysulfid $Fe_2O_3.3Fe_2S_3$.

Fe_2S_3 ist ein grüngelbes oder gelbgraues Pulver, dessen Glanz und gelbe Färbung durch Erhitzen im Vakuum zunehmen; es ist nach Proust magnetisch, nach Berzelius nicht. Geht, stärker geglüht, in Eisensulfürsulfid oder in FeS über und zerfällt mit verd. Säuren in H_2S, FeS_2 und in Ferrosalz. Das aus Eisenhydroxyd bei gewöhnlicher T. dargestellte hydratische Ferrisulfid oxydirt sich in noch feuchtem Zustande an der Luft, das trockene Fe_2S_3 ist luftbeständig.

Hydratisches Ferrisulfid entsteht nach Berzelius beim Eintropfen einer Ferrisalzlsg. in überschüssiges Schwefelalkali als schwarzer, leicht oxydabler Niederschlag.

Ferrisulfid verhält sich gegenüber Metallsulfiden von basischem Charakter wie ein saures Sulfid. Es bildet mit ihnen eine Reihe von Doppelsulfiden, die als Salze der hypothetischen Sulfosäure $Fe_2S_2(SH)_2$ aufgefasst werden können. Sie sind von Schneider studirt worden (P. A. **136**. 460; **138**. 299 und 604; J. pr. **108**. 16, [2] 2. 141).

Kaliumferrisulfid $K_2S.Fe_2S_3$. 1 Thl. Fe, 6 Thle. K_2CO_3, 1 Thl. Na_2CO_3 und 6 Thle. S werden bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Nach Auslaugen der erkalteten Schmelze bleibt die Verbindung in dünnen, biegsamen, glänzenden, purpurbraunen, anscheinend rhombischen, nadelförmigen Kryst. zurück. Es findet sich unter den Nebenprodukten der Gewinnung von Blutlaugensalz und Rhodankalium nach der Methode von Liebig (Preiss, J. pr. **107**. 10).

Die von Schneider dargestellte Na-Verbindung $Na_2Fe_2S_4$ ist ihrem Verhalten zu $AgNO_3$ zufolge vom FeS_2 abzuleiten (siehe dieses).

Cuproferrisulfid $Cu_2S.Fe_2S_3$ findet sich natürlich als Kupferkies.

Silberferrisulfid $Ag_2S.Fe_2S_3$ wird aus der in H_2O suspendirten K-Verbindung durch $AgNO_3$ erhalten. Dunkelbraunschwarze Kryst. von der Form der ursprünglichen K-Verbindung (Schneider). In analoger Weise entsteht durch Wechselwirkung von CdCl und $K_2S.Fe_2S_3$ ein **Kadmiumferrisulfid** (Schneider).

Die chemische Struktur der hier aufgezählten, vom Fe_2S_3 sich ableitenden Sulfosalze ist vielleicht durch $\overset{\mathrm{I}}{M}-S-\underset{\underset{S}{\|}}{Fe}-\underset{\underset{S}{\|}}{Fe}-S-\overset{\mathrm{I}}{M}$ auszudrücken.

Zweifach-Schwefeleisen.

Eisendisulfid.

FeS_2; MG. 119,84; enthält in 100 Thln. 46,63 Fe, 53,37 S.

Vorkommen. In der Natur als Pyrit, Schwefelkies, Eisenkies in Hexaëdern, als Strahlkies, Wasserkies, Speerkies, Markasit rhombisch. Pyrit ist messinggelb, metallglänzend, gibt am Stahle Funken; SG. 5,0 bis 5,2; luftbeständig (Rammelsberg). Der Markasit besitzt eine mehr ins Grau oder Grüne gehende metallische Farbe und zerfällt an der Luft in Folge von Oxydation. SG. 4,85 bis 4,88. Näheres über Bildungsweisen in der Natur bei: Meinecke (Schw. **28.** 56), Longchamp (A. ch. **32.** 294), Nöggerath und Bischof (P. A. **38.** 407), Gilbert (Gilb. **74.** 206), Bischof (Schw. **64.** 377), Forchhammer (J. pr. **36.** 385), Bunsen (A. **62.** 1), Malaguti und Durocher (C. r. **34.** 695). Als Hüttenprodukt von Cotta (J. Min. **1850.** 432) beobachtet.

Darstellung. 1 Thl. S, mit 2 Thln. FeS innig gemengt und nicht ganz bis zum Glühen erh., liefert FeS_2 als voluminöses, metallisch glänzendes, gelbes Pulver (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. **2.** 723). Es entsteht aus beliebigen, wasserfreien oder hydratischen, Eisenoxyden oder aus $FeCO_3$ durch Einwirkung von H_2S bei einer zwischen 100° und Glühhitze liegenden T., ohne dass das ursprüngliche Material dabei seinen Glanz und seine Struktur ändert. Intermediär bilden sich niedrigere Schwefelungsstufen des Fe (Berzelius). Nach Rammelsberg (P. A. **121.** 346) gelingt es nicht, auf diese Weise ein völlig O-freies Produkt zu gewinnen. FeS, in gleicher Weise behandelt, geht in FeS_2 über: $FeS + H_2S = FeS_2 + H_2$ (Berzelius). — In kleinen, messingglänzenden Octaëdern und Würfeln wurde FeS_2 von Wöhler (P. A. **37.** 238) durch sehr allmähliches Erhitzen von Fe_2O_3 mit S und NH_4Cl bis etwas über die Verdampfungs-T. des NH_4Cl erhalten, von Durocher durch Erhitzen von wasserfreiem $FeCl_2$ in H_2S auf T. zwischen 100° und Glühhitze (C. r. **32.** 823), von Schlagdenhauffen aus CS_2 und Fe_2O_3 in starker Glut (J. Pharm. [3] **34.** 375), von Sénarmont aus Kaliumpolysulfiden und $FeCl_2$ bei 180° oder $FeSO_4$ bei 165° als schwarzes, an der Luft trocken gar nicht, feucht wenig oxydables Pulver (A. ch. [3] **30.** 129), neben den Ferrosalzen der schwefeligen und unterschwefeligen Säure, sowie Ferrosulfat in messinggelben Krusten von Geutner (A. **129.** 350) durch Erhitzen von wässeriger H_2SO_3 mit Fe, in mikroskopischen Kryst., wenn er Fe_2O_3 oder Basaltpulver anwandte. Glatzel (B. **1890.** 37)

erhielt kryst. Schwefelkies durch Erhitzen von Fe_2Cl_6 mit P_2S_5: $3Fe_2Cl_6 + 2P_2S_5 = 3FeCl_2 + 3FeS_2 + 4PSCl_3$.

Eigenschaften. FeS_2 wird von verd. HCl oder H_2SO_4 nicht verändert, in der Form des Pyrits auch nicht vom Luftsauerstoff bei gewöhnlicher T. Der Wasserkies hingegen ist sehr oxydabel und bedeckt sich an der Luft bald mit einer Kruste von $FeSO_4$ (Scherer, P. A. **45.** 138; Fournet, A. ch. **55.** 256; Berzelius, J. **9.** 191; Köhler, P. A. **14.** 91). Bei mässigem Erhitzen an der Luft, beim Rösten, entstehen: SO_2, $FeSO_4$, bei stärkerem basisches Ferrisulfat (siehe Knapp und Fortmann, D. **187.** 155; Kopp, Bl. [2] **10.** 64). Durch H wird schon in mässiger Hitze FeS und S, aber kein H_2S (Rose, P. A. **5.** 533) gebildet, bei Luftabschluss entsteht erst in heftiger Glühhitze FeS (Bredberg, P. A. **17.** 271), bei starker Rothglut Magnetkies (Berzelius, Rammelsberg; vergl. auch Proust, Scherer J. **9.** 378). Beim gelinden Glühen mit PH_3 entsteht Phosphoreisen und H_2S, beim Glühen mit C CS_2.

Natriumferrosulfideisendisulfid $Na_2S_4Fe_2 + 4H_2O$, von Schneider (P. A. **138.** 302) dargestellt, ist als das Natriumferrosalz der hypothetischen Sulfosäure $Fe(SH)_4$ anzusehen. Es entsteht durch Schmelzen von 1 Thl. Eisenpulver mit 6 Thln. calcinirter Soda und 6 Thln. S bis zum ruhigen Fluss in mikroskopischen Krystallnadeln, die als dunkelrothbraunes Pulver nach dem Auslaugen der Schmelze mit H_2O zurückbleiben. Verliert bei 100^0 nur einen Theil des H_2O, ändert sich aber bei dieser T. nicht weiter. Bei 120^0 entzündet es sich an der Luft und verglimmt, indem SO_2 entsteht, wird von verd. HCl unter Bildung von H_2S und S leicht zersetzt. Wichtig für die Beurtheilung seiner Konstitution ist das Verhalten des Salzes gegen $AgNO_3$. Suspendirt man die Substanz in H_2O und fügt $AgNO_3$ hinzu, so entsteht FeS_4Ag_4, d. h. es wird nicht bloss das Na, sondern auch die Hälfte des Fe leicht durch Ag ersetzt, so dass man genöthigt ist, das eine Atom Fe als der der Verbindung zu Grunde liegenden Säure angehörig anzusehen, während das andere zwei H-Atome in dieser hypothetischen vierbasischen Säure ersetzt hat und die restlichen zwei H-Atome durch Na_2 substituirt sind: $\begin{matrix}Na-S\\Na-S\end{matrix}{>}Fe{<}\begin{matrix}S\\S\end{matrix}{>}Fe$.

Kadmiumsulfid-Eisendisulfid $2CdS.FeS_2$ (Schneider) entsteht aus dem vorigen in derselben Weise wie FeS_4Ag_4.

Silbersulfid-Eisendisulfid FeS_4Ag_4 oder $2Ag_2S.FeS_2$ siehe oben bei $Na_2S_4Fe + 4H_2O$. Homogenes, schwarzes Krystallpulver. Sternbergit ist $Ag_2S.3FeS.FeS_2$.

Eisenoxysulfid $Fe_2O_3.3Fe_2S_3$ erhielt Rammelsberg als graues Pulver, indem er Fe_2O_3 in H_2S so hoch erh., dass das Glas eben, das Oxyd noch nicht glühte. Gibt in Luft geglüht SO_2 und Fe_2O_3, in H Fe und Fe_2S.

Ferrohyposulfit, Ferrothiosulfat $FeS_2O_3 + 5H_2O$, entsteht neben Ferrosulfit aus Fe und wässeriger SO_2: $2Fe + 3SO_2 = FeSO_3 + FeS_2O_3$. Doch bildet sich hierbei auch FeS (Berthollet, A. ch. **2.** 58; Fordos und Gélis, J. Pharm. [3] **4.** 333) und S (Vogel, J. pr. **8.** 102). Ein Theil des $FeSO_4$ scheidet sich freiwillig, der Rest nach Eindampfen und Abkühlen bei Luftausschluss aus und die Mutterlauge liefert im Vakuum neben H_2SO_4 verdunstend $FeS_2O_3 + 5H_2O$, oft verunreinigt mit S und $FeSO_4$. Koene (P. A. **63.** 245, 431) trennt nach dem Ein-

dampfen $FeSO_3$ durch Alkohol von 90% vom FeS_2O_3, welches darin lösl. ist, lässt zur Reduktion von gebildetem Ferrisalz zwei Tage über Eisendraht stehen und verdampft im Vakuum. Rammelsberg erhielt die Verbindung in grünen Kryst., gemengt mit einem basischen Ferrisalze, aus $FeSO_4$ und BaS_2O_3 beim Verdunsten des Filtr.

Grünlichblaue, sehr hygroskopische, an der Luft leicht oxydable Krystallmasse, bei Luftabschluss unveränderlich, bildet mit Fe allmählich FeS, mit SO_2 S; bei der Oxydation durch Luft entsteht vorerst aus einem Theile basisches Ferrihyposulfit, welches einen anderen Theil in Ferrotetrathionat umwandelt; dieses zerfällt bei weiterer Konz. in S, SO_2 und $FeSO_4$ (Fordos und Gélis). Vogel erhielt bei 14tägigem Stehen von Stahldrehspähnen mit ges. wässeriger SO_2 und Abspülen der Drehspähne mit H_2O grünlichweisse, unlösl. Octaëder, welche sich wie ein vielleicht basisches Ferrohyposulfit verhielten.

Ferrosulfit $2FeSO_3 + 5H_2O$. Darstellung aus Fe und SO_2 siehe oben. Wlösl. in H_2O, leicht in wässeriger SO_2, in Alk. nur bei Gegenwart von SO_2 lösl. Die überschüssige SO_2 enthaltende Lsg. wird beim Stehen an der Luft bald dunkelroth. Das feuchte Salz ist an der Luft leicht oxydabel (Fordos und Gélis, Koene). Fordos und Gélis, sowie Muspratt (Phil. Mag. [3] 30. 414; A. 64. 240) finden darin nur 3 Mol. H_2O.

Neutrales Ferrisulfit ist nur in Form jener sehr unbeständigen rothen Lsg. bekannt, die durch Eintragen von Eisenhydroxyd in wässerige SO_2 entsteht. Sie entfärbt sich bald unter Bildung von $FeSO_3$ und FeS_2O_6 nach: $Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6$ (Gélis, Ch. C. **1862**. 896). Nach Berthier entsteht hierbei $FeSO_4$ (A. ch. **50**. 377).

Basische Ferrisulfite. Drittelgesättigtes Ferrisulfit $Fe_2O_3.SO_2 + 6H_2O = Fe_2(OH)_4SO_3 + 4H_2O$. Die rothe bei sehr niederer T. bereitete Lsg. von Eisenhydroxyd in wässeriger SO_2 filtr. man in Alk. von 95% und wäscht die ausfallenden gelben Flocken des halbgesättigten Salzes mit H_2O, wobei sie unter Verlust von SO_2 in das drittelsaure übergehen. In HCl mit intensiv gelber Farbe lösl., entwickelt schon in mässiger Wärme SO_2. Nach Abpressen und Trocknen in kalter Luft wird es von HCl nicht mehr gelöst und entwickelt erst oberhalb 200° SO_2 (Koene, P. A. 63. 444).

Halbgesättigtes Ferrisulfat $2Fe_2O_3.3SO_2 + 3H_2O$ fällt aus der rothen Lsg. von Eisenhydroxyd in wässeriger SO_2 durch Alk.; siehe oben (Berzelius, Köne).

$Fe_2O_3SO_2.2K_2SO_3 + 5H_2O$ wird nach Muspratt (A. **64**. 240) durch Kali aus der rothen Lsg. von Ferrisulfit als gelber, kryst. Niederschlag gefällt.

$Fe_2O_3SO_2.2KHSO_3 + H_2O$ (Koene). Nach dem Trocknen ein sattgelbes Pulver.

Ferrodithionat, unterschwefelsaures Eisen $FeS_2O_6 + 5H_2O$. Aus BaS_2O_6 und $FeSO_4$. Bläulichgrüne, an der Luft sich etwas bräunende schiefrhombische Prismen, llösl. in H_2O, nicht in Alk. Geht beim Kochen der Lsg. in $FeSO_4$ über (Heeren, P. A. 7. 181).

Ferridithionat ist nur als ein basisches Salz bekannt, welches in Form eines braunrothen Pulvers erhalten wird, wenn man frischgefälltes Eisenhydroxyd mit wässeriger Dithionsäure zusammenbringt. Die Säure löst dabei nur sehr wenig Eisenhydroxyd (Heeren).

Ferrosulfat.

Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser.

$FeSO_4 + 7H_2O$; MG. 277,42; enthält in 100 Thln. 20,14 Fe, 34,54 SO_4, 45,32 H_2O.

Geschichtliches. Wurde von Albertus Magnus zuerst im 13. Jahrh. mit Bestimmtheit als grüner Vitriol erwähnt, nachdem er ohne Zweifel schon lange vorher bekannt gewesen, aber, wie es scheint, vom $CuSO_4$ nicht unterschieden worden war. Er diente im Alterthume als Heilmittel und zum Schwarzfärben des Leders. Von Basilius Valentinus stammt die auch heute noch übliche Darstellung aus Fe und H_2SO_4, von Agricola die aus Schwefelkies. Vigani lehrte ihn durch Fe von $CuSO_4$ befreien (1683). Die erste quantitative Untersuchung lieferten Graham und Mitscherlich (Fehling, Handwörterbuch 6. 414. Braunschweig 1892).

Vorkommen. Natürlich als Melanterit und in vielen Grubenwässern gelöst. Der natürliche Eisenvitriol ist ein Oxydationsprodukt des Eisenkieses.

Darstellung. Fe oder FeS werden in verd. H_2SO_4 (1:5) gelöst, die Lsg. wird über dem Fe oder FeS kochend eingedampft, filtr. und nach Zusatz von etwas H_2SO_4 zur Kryst. hingestellt. Im Grossen erhält man das Salz durch Verwitternlassen mit oder ohne vorausgegangene Röstung von Eisenkies (siehe diesen III. S. 325) oder als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cementkupfers aus $CuSO_4$ und Fe, oder aus Eisenfrischschlacke, sowie Spatheisenstein und verd. H_2SO_4. Behufs Reinigung wird er mit etwas H_2SO_4 angesäuert und mit Fe oder FeS bei Luftabschluss digerirt — Entfernung von Cu und Ferrisulfat — mit H_2S gesättigt, nach mehrtägigem Stehen erwärmt und filtr. — Entfernung von As, Sn u. s. w. — schliesslich aus H_2SO_4 enthaltendem H_2O umkryst. und zwischen Papier bei höchstens 30° getrocknet. Besonders gut haltbar wird das Präparat, wenn man vor dem Trocknen die Kryst. zerreibt und wiederholt mit Alk. wäscht. Auch Fällung der lauwarmen von Ferrisulfat freien Lsg. des $FeSO_4$ mit Alk. liefert ein relativ unveränderliches Produkt (Bonsdorff, P. A. **31.** 81; Gieseler, N. Brandes Arch. **27.** 193; Berthemot, J. Pharm. **25.** 206; Thorel, J. Pharm. [3] **18.** 337; Ruspini, J. ch. méd. [3] **6.** 197).

Eigenschaften. Bläulichgrüne, durchsichtige Kryst.; dimorph: monoklin und — in diesem Falle isomorph mit $ZnSO_4$ — rhombisch (Rammelsberg, P. A. **91.** 321; Volger, Leonh., Jahrb. Min. **1855.** 152). Die rhombische Form ist die seltenere; in dieser Form kommt er als Tauriscit auch zuweilen in der Natur vor und scheidet er sich aus der übersättigten Lsg. des Salzes durch Berührung mit einem Krystall von $ZnSO_4$ aus. Lecoq de Boisbaudran beobachtete (Bl. [2] **8.** 3) auch die Bildung von triklinen Formen bei Anregung der Kryst. durch $CuSO_4$. SG. 1,904 (Filhol), 1,889 bei 3,9° (Playfair und Joule), 1,884 (Schiff), 1,902 (Buignet), des natürlichen 1,832. Schmilzt im Krystallwasser und scheidet dabei bei Luftabschluss H_2O-

freies Salz aus. An der Luft verwittert das Salz unter oberflächlicher Oxydation zu basischem Ferrisulfat, letzteres besonders im feuchten Zustande und wenn die Kryst. aus einer neutralen Lsg. gewonnen waren. Lösl. in H_2O. Die Lsg. reagirt fast neutral und wird erst merklich sauer, wenn Oxydation eingetreten ist. Nicht lösl. in Alk. und Eisessig, durch welche $FeSO_4$ aus der wässerigen Lsg. vollständig ausgefällt werden kann. Es benöthigt nach Brandes und Firnhaber (Brandes Arch. **7**. 83) 1 Thl. des Salzes zur Lsg.

bei	10°	15°	24°	39°	46°	60°	84°	90°	100°
H_2O	1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,3 Thle.

V. Hauer (J. pr. **103**. 114) fand in 100 Thln. einer bei 11 bis 14° ges. Lsg. 17,02 H_2O-freien $FeSO_4$. Gerlach ermittelte (D. **181**. 129) für die nachfolgenden Gehalte an H_2O-freiem und H_2O-haltigem Salze die untergeschriebenen SG. bei 15°.

$FeSO_4 + 7H_2O$ in 100 Thle. H_2O	5	10	15	20
$FeSO_4$ in 100 Thle. H_2O . . .	2,811	5,784	8,934	12,277
SG. bei 15°	1,0267	1,0537	1,0823	1,1124
$FeSO_4 + 7H_2O$ in 100 Thle. H_2O	25	30	35	40
$FeSO_4$ in 100 Thle. H_2O . . .	15,834	19,622	23,672	27,995
SG. bei 15°	1,1430	1,1738	1,2063	1,2391

Vergl. Schiff (J. **1858**. 38; A. **118**. 362).

Das durch Alk. oder durch H_2SO_4 aus der Lsg. gefällte Salz ist weiss und theilweise entwässert. Die Lsg. oxydirt sich allmählich an der Luft und lässt basisches, je nach der Zeitdauer der Oxydation und Konz. (Muck, J. pr. **99**. 103) verschieden zusammengesetztes Ferrisulfat als braungelbes Pulver fallen, während $Fe_2(SO_4)_3$ in Lsg. bleibt. Verschiedene basische Ferrisulfate erhält man durch Zusatz von $KClO_3$ zur kalten und zur heissen Lsg. (Barreswill, J. Pharm. **1843**) und durch Zusatz von H_2O_2 (Weltzien, A. **138**. 129). Durch kräftigere Oxydationsmittel wie HNO_3, $KClO_3$ mit HCl u. s. w. geht $FeSO_4$ rasch in der Kochhitze in Ferrisalz über. $KMnO_4$ und freie Mineralsäure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte momentan. Eine neutrale oder saure Lsg. von $FeSO_4$ absorbirt nach Peligot (A. ch. **54**. 17. Schw. **69**. 341) unter Braunfärbung (Peligot, Kalle und Prickarts, Fr. **1**. 24), unter Färbung nur bei Mitwirkung der Luft (Lenssen, J. pr. **82**. 50) NO und entlässt dieses wieder beim Kochen oder im Vakuum. In der Hitze wird ein kleiner Theil des NO zu N, nach Carius (A. **94**. 138) zu N_2O reduzirt und etwas Ferrisulfat gebildet, während in der kalten Lsg. $FeSO_4$ und NO unverändert neben einander bestehen (vergl. Gay, B. **1879**. 226). Das NO geht über: in den grauweissen Niederschlag, den die braune Lsg. mit Alkali, in den rothbraunen, den sie mit Natriumphosphat, in den rothbraunen, den sie mit Ferrocyankalium liefert. Diese Niederschläge verlieren jedoch das NO bei Einwirkung der Luft, indem der erste braungrün, dann gelb, der zweite zu weissem Ferriphosphat, der dritte blau wird (vergl. auch H. Davy, Humboldt und Vauquelin (Scherer's J. **3**. 81). Beim Vermischen von wenig dieser braunen Lsg. mit viel konz. H_2SO_4 unter Vermeidung von Erwärmung tritt eine purpurrothe Färbung auf, die bei vorschichtigem Mengen mit

H_2O durch Braun in Farblos übergeht und beim Erhitzen der rothen Flüss. ohne Zusatz von H_2O verschwindet, während sich weisses wasserfreies Ferrisulfat ausscheidet. Auch durch Substanzen, welche Ferrosalze in Ferrisalze umzuwandeln vermögen, wird die rothe Färbung zerstört. Auf dem Verhalten des NO zu $FeSO_4$ und konz. H_2SO_4 beruht der bekannte Nachweis der HNO_3 und HNO_2 (Debassins de Richemont, J. ch. méd. **11.** 504; Jacquelain, A. ch. [3] **7.** 196; Bussy und Lecanu, J. Pharm. **11.** 341; Sch. **46.** 386).

Bildungswärme aus (Fe, O_2, SO_2, $7H_2O$) ist 169040 cal. aus ($Fe(OH)_2$, H_2SO_4, aq) 24920 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. 3. 293), Lösungswärme von $FeSO_4.7H_2O$ ist 4510 cal.

Im Vakuum verdunstet, scheidet eine mit überschüssiger H_2SO_4 versetzte Lsg. von $FeSO_4 + 7H_2O$ zuerst trikline Kryst. von $FeSO_4 + 5H_2O$, isomorph mit $CuSO_4 + 5H_2O$, weiterhin $FeSO_4 + 4H_2O$, isomorph mit $MnSO_4 + 4H_2O$ ab (Marignac, A. Min. [5] **9.** 9; Sénarmont, Rammelsberg, Neueste Forschungen, Leipzig **1857.** 40). Das Salz mit 4 Mol. H_2O kryst. aus den Lsgn. des $FeSO_4$ auch bei 80° (Regnault, A. ch. [3] **1.** 201) oder es scheidet sich aus dieser Lsg. aus, wenn man sie unter Vermeidung von Erhitzung mit H_2SO_4 bis zum SG. 1,33 versetzt. Unter diesen Umständen schiesst erst Salz mit 7 dann nach Verdunsten von 0,66 der Flüss. das Salz mit 4 Mol., hierauf saures Ferrosulfat und zuletzt $FeSO_4 + 2H_2O$ an. $FeSO_4 + 4H_2O$ hat die Farbe des Chrysopras, $FeSO_4 + 2H_2O$ bildet dunkelgrüne Krystallkörner (v. Bonsdorff, Ber. über die Vers. der deutschen Naturforsch. in Prag 124). $FeSO_4 + 3H_2O$ scheidet sich neben dem normalen Salze mit $7H_2O$ aus einer Lsg. von Eisenvitriol in heisser konz. HCl aus (Kane, A. **19.** 7) oder es entsteht beim Verdampfen einer mit viel H_2SO_4 versetzten Eisenvitriollsg. in weissen kryst. Krusten (Kühn, Schw. **61.** 235). Kanes Salz ist schwächer gefärbt und härter als das normale, in welches es sich durch Lösen in H_2O und Verdunstenlassen umwandelt. Erh. man $FeSO_4 + 7H_2O$ auf 140° im Vakuum, so bleibt $FeSO_4 + H_2O$, welches erst zwischen 200 bis 300° (Mitscherlich, P. A. **18.** 152), nach Graham bei 280° ohne Säureverlust ganz entwässert wird (Phil. Mag. J. 3. 421).

$FeSO_4$ zieht an der Luft 7 Mol. H_2O an (Brandes, Schw. **51.** 438). Es wird als weisses Pulver vom SG. 2,841 (Filhol) durch Erhitzen des H_2O-haltigen Salzes bei Luftabschluss erhalten. Bei Luftzutritt erhält man den gelbbraunen, calcinirten Eisenvitriol, der ungefähr (Waltl, Repert. **41.** 428) die Zusammensetzung $Fe_2O(SO_4)_2$ eines basischen Ferrisulfats besitzt. Bei stärkerem Erhitzen entweichen SO_3 oder SO_2 und O und es hinterbleibt $Fe_2O_2SO_4$ und bei fortgesetzter T.-Steigerung Fe_2O_3, Caput mortuum, Colcothar. Beim Glühen mit Kohle entsteht kein FeS, sondern Fe_2O_3 (?) und SO_2 (Gay-Lussac, A. ch. **63.** 433).

$FeSO_4 + H_2O$ wurde von Etard (C. r. **87.** 502) und Jeremin (B. **1888.** 590) auch durch Versetzen einer möglichst konz. Lsg. von gewöhnlichem Eisenvitriol mit einem sehr grossen Ueberschusse von konz. H_2SO_4 und Erhitzen auf 200° dargestellt (vergl. Ferropyrosulfat. III. S. 337).

Anwendungen. In der Färberei zum Schwarzfärben mit Gerbsäure, zur Darstellung des als Beize und zum Schwarzfärben dienenden essigsauren Eisens, zum Blaufärben mit Blutlaugensalz, zur Herstellung

einer Indigküpe, wo er als Reduktionsmittel dient, zum Fällen von Au aus seinen Lsgn., zum Entschwefeln von Leuchtgas (zusammen mit Kalk — Laming'sche Masse), zur Tintenfabrikation, zur Erzeugung von rauchender H_2SO_4, als Konservirungsmittel für Holz, als Desinfektionsmittel für Aborte u. dergl., in der analytischen Chemie, zur Erzeugung anderer, namentlich offizineller Eisenpräparate u. s. w.

Ferrosulfat bildet mit vielen anderen Sulfaten zahlreiche Doppelverbindungen. Die mit den Alkalisulfaten enthalten 6 Mol. H_2O, nur das Natriumferrosulfat enthält $4H_2O$, die Zn und Mg enthaltenden Doppelsulfate $14H_2O$. Die von Bette (A. **14**. 278) und von Vohl untersuchten (A. **94**. 57) Fe-haltigen „gepaarten Ferrodoppelsulfate der Magnesiumgruppe" sind nach dem Typus $\overset{II}{M}SO_4.FeSO_4\overset{I}{M}_2SO_4 + 12H_2O$ zusammengesetzt.

Die gemischten Lsgn. äquimolekularer Mengen je zweier Doppelsulfate der Magnesiumgruppe, wovon eines Fe-haltig, lassen Salze der allgemeinen Zusammensetzung $\overset{II}{M}SO_4.FeSO_4.\overset{II}{M},SO_4.\overset{II}{M},,SO_4.\overset{I}{M}_2SO_4 + 24H_2O$ auskryst. Ausserdem kryst. Ferrosulfat mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe in wechselnden Verhältnissen mit verschiedenen Mengen H_2O und in verschiedener Krystallform.

Saures Ferrosulfat, beiläufig $FeSO_4.H_2SO_4 + 6H_2O$, erhielt v. Bonsdorff in farblosen, blättrigen, gipsähnlichen Kryst. beim Verdunsten einer mit H_2SO_4 bis zum SG. 1,33 versetzten Lsg. von $FeSO_4 + 7H_2O$, während Jeremin (B. **1888**. 590) durch Zusatz von 20 Vol. und mehr konz. H_2SO_4 zu 5 Vol. ges. Lsg. von $FeSO_4$ die Verbindung $FeSO_4.5H_2SO_4 + 5H_2O$ erhielt.

Kaliumferrosulfat $K_2SO_4.FeSO_4 + 6H_2O$ (Link, Cr. A. 1796. **1**. 30; Mitscherlich und Brewster, Schw. **33**. 344; Marignac, A. Min. [5] **9**. 19; Sénarmont, A. ch. [3] **33**. 391). Bläuliche, monokline Kryst. vom SG. 2,189; lässt bei 50 bis 60° aus einer Lsg. $K_2SO_4.FeSO_4 + 2H_2O$, kryst. Dieses ist triklin, isomorph mit dem entsprechenden Mn-Salze. 100 Thle. H_2O lösen nach Tobler (A. **95**. 193) vom Salze mit $6H_2O$ die den Tn. untergeschriebenen Mengen, gerechnet als H_2O-freies Salz:

Bei	0°	10°	14,5°	16°	25°	35°	40°	55°	65°	70°
H_2O-freies Salz	19,6	24,5	29,1	30,9	36,5	41	45	50,1	59,3	64,2

Natriumferrosulfat $Na_2SO_4.FeSO_4 + 4H_2O$ kryst. nur oberhalb 35° aus den gemischten Lsgn. der Komponenten aus, während sich bei gewöhnlicher T. die einzelnen Salze ausscheiden. Blassgrüne, monokline Tafeln (Marignac, A. Min. [5] **9**. 25).

Ammoniumferrosulfat $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4 + 6H_2O$. Wasserhelle, bläulichgrüne Kryst., isomorph mit Ammoniummagnesiumsulfat. Entsteht sowohl aus gemischten Lsgn. von $(NH_4)_2SO_4$ und $FeSO_4$ als auch aus $FeSO_4$ und NH_4Cl, in letzterem Falle neben Ammoniumferrochlorid, das in der Mutterlauge verbleibt. SG. 1,813 (Schiff, Vogel, J. pr. **2**. 192). 100 Thle. H_2O lösen nach Tobler (A. **95**. 193) die den Tn. untergeschriebenen Mengen H_2O-freien Salzes.

Bei	0°	12°	20°	30°	36°	45°	55°	60°	65°	75°
Thle. H_2O-freies Salz	12,2	17,5	21,6	28,1	31,8	36,2	40,3	44,6	49,8	56,7

Magnesiumferrosulfat $MgSO_4.FeSO_4 + 14H_2O$, kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten in grünlichen Krystallen vom SG. 1,733 (Schiff); bildet die Doppelsalze $4[(NH_4)_2SO_4].3FeSO_4.MgSO_4 + 24H_2O$, $2[(NH_4)_2SO_4].FeSO_4.MgSO_4 + 12H_2O$ und $2(K_2SO_4).FeSO_4.MgSO_4 + 12H_2O$ (Vohl, A. **94**. 57; Schiff, A. **107**. 64).

Zinkferrosulfat $ZnSO_4.FeSO_4 + 14H_2O$ (Murmann, A. W. **27**. 172). Zinksulfat und Ferrosulfat kryst. zusammen in wechselnden Verhältnissen und zwar je nach der Menge des einen und des anderen Salzes in der Krystallform des $ZnSO_4$ oder des $FeSO_4$.

Saures Zinkferrosulfat $2(ZnSO_4.FeSO_4).H_2SO_4$ erhielt Etard (C. r. **87**. 602) durch Vermischen einer möglichst konz. Lsg. der beiden Sulfate mit einem grossen Ueberschusse von konz. H_2SO_4 und Erhitzen auf 200° als rosafarbige, kryst. Ausscheidung.

$\mathbf{2K_2SO_4.ZnSO_4.FeSO_4 + 12H_2O}$ kryst. aus entsprechend gemischter Lsg. der Komponenten (Vohl); ähnlich dem nachfolgenden NH_4-Salze.

$\mathbf{2[(NH_4)_2SO_4].ZnSO_4.Fe2O_4 + 12H_2O}$, blassgrüne Krystalle, isomorph mit dem Ammoniummagnesiumsulfate (Bette), schiefrhombische Säulen und Tafeln (Vohl).

Ferrocuprisulfat $FeSO_4.CuSO_4 + 2H_2O$, kryst., ziegelroth, verliert bei sehr hoher T. sein H_2O und geht in das violette $FeSO_4.CuSO_4$ über. Diese beiden Salze werden selbst durch rauchende HNO_3 nicht oxydirt (Etard, C. r. **87**. 602). [Für dieses Doppelsulfat scheint die Konstitution $Fe_2(SO_4)_3.Cu_2SO_4$ mit Rücksicht auf die Bildungsweise und die auffallende Färbung der H_2O-haltigen und H_2O-freien Verbindungen nicht unwahrscheinlich.]

$FeSO_4$ und $CuSO_4$ kryst. in wechselnden Verhältnissen zusammen (Kopp, Gesch. d. Ch. 1847. **4**. 170; Gmelin-Kraut, Heidelberg 1875. **3**. 729). Solche Mischkrystalle kommen als Admonter, Salzburger, Bayreuther, Bouxwiller Vitriol in den Handel.

$\mathbf{3CuSO_4.2FeSO_4 + 35H_2O}$ kommt natürlich als Pisanit vor (Pisani, C. r. **48**. 807).

$\mathbf{CuSO_4.2FeSO_4 + 21H_2O}$, isomorph mit dem entsprechenden Co-Salze, trikline Kryst. aus einer Lsg. von $FeSO_4$ in ges. $CuSO_4$-Lsg. bei gewöhnlicher T. (v. Hauer, P. A. **125**. 637).

$\mathbf{CuSO_4.3FeSO_4 + 28H_2O}$, Vitriol von Bouxwiller, scheidet sich aus der entsprechend gemischten Lsg. der Komponenten in Eisenvitriolform ab (Lefort, A. ch. [3] **23**. 97; Nicklès, A. ch. [3] **23**. 104).

$\mathbf{FeSO_4.CuSO_4.(NH_4)_2SO_4 + 12H_2O}$ kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten (Vohl).

$\mathbf{FeSO_4.CuSO_4.K_2SO_4 + 12H_2O}$ kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten (Vohl).

Aluminiumferrosulfat $Al_2(SO_4)_3.FeSO_4 + 24H_2O$ findet sich natürlich als Halotrichit. Scheidet sich bei Gegenwart von viel freier H_2SO_4 aus den gemischten Lsgn. der Komponenten an einem warmen Orte in einer unglasirten Porzellanschale in langen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus (Klauer, A. **14**. 261).

Saures Aluminiumferrosulfat $Al_2(SO_4)_3.2FeSO_4.H_2SO_4$ erhielt Etard (C. r. **87**. 602) durch Vermischen einer möglichst konz. Lsg. der beiden Sulfate mit einem grossen Ueberschusse von konz. H_2SO_4 und Erhitzen auf 200° in Form weisser hexagonaler Blätter.

Kaliummanganoferrosulfat $2K_2SO_4.MnSO_4.FeSO_4 + 12H_2O$, fast

farblos, mit einem Stich ins Grünliche, oxydirt sich an der Luft (Vohl).

Ammoniummanganoferrosulfat $2(NH_4)_2SO_4 . MnSO_4 . FeSO_4 + 12H_2O$. Gleicht dem vorhergehenden Kaliumsalz (Vohl).

Ferroferrisulfate. $FeSO_4 . Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O$, lange, dünne, blassgrüne Nadeln. Sie scheiden sich aus dem Gemisch von 2 Thln. $FeSO_4 + 7H_2O$ mit 2 Thln. $Fe_2(SO_4)_3$ und 5 bis 6 Thln. H_2O, das sich nach einigen Minuten unter freiwilliger Erwärmung verflüssigt, aus. Oxydirt sich an der Luft nur langsam. In H_2O in jedem Verhältnisse lösl. (Poumarède, C. r. **18**. 854 und 892).

$3Fe_2SO_4 . 2Fe(SO_4)_3 + 12H_2O$, schwarze, reguläre Krystalle, in verd. HCl dunkelgrün lösl. (Abich, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1842**. 5). Durch Zutropfen von konz. H_2SO_4 zu einer gemischten Lsg. von 3 Mol. $Fe_2(SO_4)_3$ und 2 Mol. $FeSO_4$ erhielt Barreswill (J. Pharm. [3] **4**. 455) unter Kühlung ein Salz von gleicher Zusammensetzung aber dunkelblauer Farbe, welches von H_2S zersetzt wird.

$FeSO_4 . Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O$, monoklin, findet sich natürlich als Römerit (Tschermak, A. W. **28**. 272).

Saure Ferroferrisulfate. $FeSO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 2H_2SO_4$ erhält Etard (C. r. **87**. 602) durch Auflösen der entsprechenden Mengen der beiden Komponenten in möglichst wenig H_2O, Zusatz eines grossen Ueberschusses von konz. H_2SO_4 und Erhitzen auf 200° unter möglichstem Luftabschluss. Kleine pfirsichblüthrothe, sechsseitige Lamellen, nach Etard identisch mit dem Doppelsalze, das sich zuweilen am Boden der zur Konzentration der H_2SO_4 dienenden Pt-Retorten findet.

$FeSO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 2H_2SO_4 + 13H_2O$ (Lefort, J. Pharm. [4] **10**. 87, 240). Mangneteisenstein wird in gekühlter H_2SO_4 gelöst, von entstandenem Salze über Asbest abfiltr., das Produkt in H_2O gelöst und über H_2SO_4 verdunstet. Weisse, zerfliessliche Krystallkrusten, zersetzen sich bei höherer T. im Ferround Ferrisulfat.

$Fe_2(SO_4)_3 . FeSO_4 . 4(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$ (Lachand und Lepierre, C. r. **104**. 915), farblose, prismatische Nadeln, langsam in H_2O lösl., durch heisses H_2O in ein unlösl., basisches Sulfat übergehend, entsteht, wenn man in schmelzendes $(NH_4)HSO_4$ 0,2 seines Gewichtes $FeSO_4$, $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ oder Eisenspähne einträgt und nach eingetretener Bildung der Verbindung das überschüssige $(NH_4)HSO_4$ durch Auskochen mit Alk. von 65 bis 70% entfernt. Bei längerem Schmelzen entsteht $Fe_2(SO_4)_3 . 3(NH_4)_2SO_4$ — unlösl. in kaltem H_2O und in Alk. — weiterhin $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4$ in hexagonalen Blättchen, welche durch stärkeres Erhitzen in $Fe_2SO_4)_3$ (hexagonale Blättchen) übergeht.

Ferrisulfat.

$Fe_2(SO_4)_3$; MG. 399,22; enthält in 100 Thln. 27,99 Fe, 72,01 SO_3.

Entsteht durch Einwirkung kochender konz. H_2SO_4 auf Fe.SO_4 oder Fe in pfirsichblüthrothen, rhombischen Octaëdern von tafelförmigem Aussehen (Hart, J. **1854**. 363; Gilew, Ch. N. **51**. 213; Lang, A. W. **61**. 191) oder als weisses Pulver beim Eindampfen der wässerigen Lsg. des Ferrisulfats und Entwässern des Rückstandes. In dieser Form

zieht es, obzwar in H_2O fast unlösl., allmählich aus der Luft H_2O an und zerfliesst zu einer braunen Flüss. Findet sich auch in den Platinkesseln der Schwefelsäurefabriken (Eschwege und Ulrich, Ch. C. **1859**. 857). Vollkommen unlösl. in konz. H_2SO_4, nach Ulrich fast unlösl. in H_2O und HCl. Nach Barreswill wird $Fe_2(SO_4)_3$ durch die Gegenwart von etwas $FeSO_4$ in H_2O llösl. (Pharm. Centralbl. **1845**. 604). SG. 3,097 (Nilson und Pettersson, B. **1880**. 2459).

Eine wässerige Lsg. des Salzes gewinnt man durch Versetzen einer Eisenvitriollsg. mit halb so viel H_2SO_4 als sie schon an Fe gebunden enthält, Kochen mit HNO_3, wiederholtes Abdampfen und Auflösen, bis die HNO_3 ganz entfernt ist, oder durch Lösen von Fe_2O_3 oder an der Luft geröstetem $FeSO_4$ in H_2SO_4 und H_2O. Sie bildet eine gelbbraune Flüss., sehr konz. einen braunen Syrup, der bei längerem Aufbewahren theilweise kryst. Zur Trockne gedampft und weiter erh. hinterlässt sie das H_2O-freie Salz, in verd. Zustande gekocht scheidet sie das basische Sulfat $3Fe_2O_3.SO_3.4H_2O$ ab. (Näheres bei Scherer, P. A. **44**. 453.)

$Fe_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ ist der natürlich vorkommende Coquimbit (Rose, P. A. **27**. 309).

$Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O$ wurde einmal von Bertels (J. **1874**. 268) beim Erkalten einer gerade mit HNO_3 oxydirten und mit wenig H_2SO_4 versetzten Eisenvitriollsg. nach längerem Kochen in rhombischen Blättchen erhalten; später von Oudemans (R. 3. 331) in Flaschen beobachtet, in welchen das gewöhnliche amorphe schlecht verschlossen aufbewahrt wurde.

Basische Ferrisulfate. Fünfsechstelsaures Salz $2Fe_2O_3.5SO_3 + 12H_2O = HO - Fe_2(SO_4)_2 - SO_4 - Fe_2(SO_4)_2 - OH + 11H_2O$ findet sich natürlich als Misy oder Copiapit, wurde mit $18H_2O$ von Rose als Ueberzug des Coquimbits beobachtet.

Zweidrittelsaures Salz $Fe_2O_3.2SO_3.H_2O = Fe_2(OH)_2(SO_4)_2$ ist nach Maus (A. ch. **11**. 77) in der tief rothbraunen Flüss. enthalten, die man beim Digeriren einer Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd gewinnt. Entsteht auch, wenn man eine konz. Lsg. von $Fe_2(SO_3)_3$ mit K_2CO_3 oder $Ca(OH)_2$ versetzt, bis das herausfallende basische Salz sich nicht wieder löst, und rasch filtr. Bleibt beim Verdunsten als gelbbraunes Gummi zurück, zerfällt, besonders in verd. Lsgn., in niederfallendes sechstelsaures Salz, $2Fe_2O_3.SO_3 + 6H_2O$ und gelöst bleibendes $Fe_2(SO_4)_3$ (Muck, J. pr. **99**. 103) vollständig erst beim Kochen. $Fe_2O_3.2SO_3 + 7H_2O$ ist der von Frenzel im Copiapit von Valparaiso vorgefundene (Ch. C. **1888**. 492) Amarantit.

Meister (B. **1875**. 771) beobachtete einmal zufällig schöne hyazinthrothe, durchsichtige, monokline Krystalle der Zusammensetzung $Fe_2(OH)_2(SO_4)_2 + 15H_2O$ in einer Eisenbeize des Handels. Daraus entsteht $Fe_2O_3.2SO_3 + 7H_2O$ in der Kälte durch H_2O. Beim Kochen fällt das röthlichgelbe, unlösl. neuntelsaure Salz $3Fe_2O_3.SO_3$ heraus.

Nach Wittstein ist die gelbe Kruste, mit welcher sich Eisenvitriol beim Liegen an der Luft überzieht, zweidrittelsaures Salz (Buchner's Rep. [3] **1**. Heft 2), welches bei Behandlung mit H_2O in neutrales Ferrisulfat und halbsaures Salz $2Fe_2O_3.3SO_3 + 8H_2O$ zerfällt.

Fünfneuntelsaures Sulfat $3Fe_2O_3.5SO_3 + 27H_2O$ findet sich als Fibroferrit, $3Fe_2O_3.5SO_3 + 2H_2O$ als Apatolit.

Halbsaures Salz $2Fe_2O_3.3SO_3 + 7H_2O = (HO)_3SO_4Fe_2—SO_4—FeSO_4(OH)_3 + H_2O$ findet sich als Raimondit; $2Fe_2O_3.3SO_3 + 13H_2O$ als Hohmannit im Copiapit von Valparaiso (Frenzel, Ch. Z. **1888**. 492) ist aber nach einer neueren Analyse identisch mit Amarantit (Frenzel, Ch. C. **1888**. 493). Das Salz $2Fe_2O_3.3SO_3.8H_2O$ entsteht durch Einwirkung von H_2O in der Wärme auf das zweidrittelsaure Salz und bei 11monatlicher Einwirkung von Luft auf eine 25%ige Lsg. von $FeSO_4$ (Wittstein).

Vierneuntelsaures Salz $3Fe_2O_3.4SO_3 + 9H_2O$ entsteht durch Erhitzen einer 25%igen Lsg. von Ferrisulfat auf 150° als hellgelbe Rhomboëder (Athanasesco, C. r. **103**. 271).

Fünfzwölftelsaures Salz $4Fe_2O_3.5SO_3 + 13H_2O$ kommt als Carphosiderit vor (Pisani, C. r. **58**. 342).

Drittelsaures Salz $Fe_2O_3.SO_3 + 3H_2O = Fe_2(OH)_4SO_4 + H_2O$ erhielt Soubeiran (A. ch. **44**. 329) durch Versetzen einer Ferrisulfatlsg. mit K_2CO_3, bis der entstehende Niederschlag sich eben noch löste, und darauffolgendes Kochen als hellrothgelbes Pulver.

Sechstelsaures Salz $2Fe_2O_3.SO_3 + 6H_2O = (HO)_5Fe_2—SO_4—Fe_2(OH)_5 + H_2O$ erhält man beim Zusatze einer unzureichenden Menge von Alkali, NH_3 oder Karbonaten der Alkalimetalle zu einer Ferrisulfat- oder von H_2O_2 zu einer Ferrosulfatlsg. (Weltzien, A. **138**. 131). Das basische Ferrisulfat, das sich bei Einwirkung der Luft auf Eisenvitriollsgn. bildet, der Schmand der Vitriol- und Alaunfabriken ist oft scheinbar gleich zusammengesetzt. Seine Zusammensetzung variirt jedoch, wenn man die Ausscheidungen fraktionenweise untersucht, mit der sich stetig ändernden Beschaffenheit der Laugen (Muck J. pr. **99**. 103; vergl. Wittstein, J. **1847** und **1848**. 443). Enthält nach Meister 7 Mol. H_2O (B. **1875**. 771). $Fe_2O_3.2Fe_2O_3.SO_3 + 6H_2O$, kommt natürlich als Glockerit vor.

Neuntelsaures Salz $3Fe_2O_3.SO_3 + 4H_2O$ bildet sich als orangefarbiges Pulver beim Kochen einer Lsg. von neutralem Ferrisulfat. Es ist um so lichter, aus je verdünnteren Lsgn. es herausfällt. Llösl. in HCl, unlösl. in H_2O. Verliert sein H_2O erst vor dem Glühen (Scherer, P. A. **44**. 453).

Zwölftelsaures Salz $4Fe_2O_3.SO_3 + 11H_2O$ (Anthon, Repert. Pharm. **81**. 237).

Achtzehntelsaures Salz $6Fe_2O_3.SO_3 + 10H_2O$ beobachtete Scherer (P. A. **45**. 188) als Verwitterungsprodukt eines Schwefelkieses in Alaunschiefer. Dunkelbraun, in H_2O nicht, in warmer HCl langsam lösl.

Dreissigstelsaures Salz $10Fe_2O_3.SO_3 + H_2O$ (?) soll nach Athanasesco durch Erhitzen einer Ferrisulfatlsg. auf 275° in Kryst. entstehen (C. r. **103**. 271).

Pickering (Soc. **1880**. 807 und **1883**. 185) erkennt nur die Existenz eines basischen Ferrisulfats mit 80% Fe_2O_3 in der H_2O-freien Verbindung als chemisches Individuum an, welchem er anfangs die Formel $2Fe_2O_3SO_3$, später $Fe_2(SO_4)_3.5Fe_2O_3$ zuschrieb. Diese Verbindung entsteht konstant, wenn 5 ccm einer 20%igen Lsg. von Ferrisulfat mit verschieden grossen H_2O-Mengen verd. werden (mit

2 bis 6 l). Die Niederschläge, die man bei verschieden langem Kochen einer gleichen Menge Ferrisulfat mit immer gleichen Mengen H_2O oder bei gleich langem Kochen mit verschieden grossen Mengen H_2O erhält, zeigen keine sprungweise, sondern nur eine stetige Aenderung in ihrer Zusammensetzung. Frisch gefälltes Thonerdehydrat vermag aus einer ziemlich konz. Lsg. von Ferrisulfat sowohl in der Kälte als in der Wärme alles Fe als Hydroxyd auszufällen (Schneider, B. **1890**. 1350).

Neutrales wasserfreies Kaliumferrisulfat $K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3$. Fein gepulvertes Ferrocyankalium mit dem neunfachen Gewicht konz. H_2SO_4 erh., liefert neben CO eine weisse Masse, die sich klar löst und darauf wieder in perlglänzenden Blättchen sich ausscheidet (Grimm und Ramdohr, A. **98**. 127).

Kaliumferrisulfat, Kaliumeisenalaun $K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ kryst. in farblosen oder blassvioletten Octaëdern aus einer konz. Lsg., welche neben freier H_2SO_4 $Fe_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4 enthält, nach längerem Stehen in der Kälte. — Heintz (A. **44**. 271) mengt 10 Thle. gepulvertes $FeSO_4$ mit 4 Thln. KNO_3, fügt allmählich 5 Thle. H_2SO_4 hinzu, erwärmt, bis keine rothen Dämpfe entweichen, und lässt die bei 80° hergestellte Lsg. des Rückstandes einige Zeit bei 0° stehen. Die Mutterlauge scheidet nach Ansäuern mit H_2SO_4 und Einengen das weisse körnig-kryst. Doppelsalz $K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ aus, das wieder bei 80° gelöst und auf 0° abgekühlt Eisenalaun liefert. Die Mutterlauge des Salzes mit $3H_2O$ liefert nach weiterem Eindampfen $K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$. — Man fügt zu einer heissen Lsg. von aus Fe_2O_3 und H_2SO_4 bereitetem Fe_2SO_4 die nöthige Menge K_2SO_4 und lässt kryst. — Man kocht eine ges. Lsg. von 2 MG. $FeSO_4$ mit der zur Umwandlung in Ferrisulfat nöthigen Menge HNO_3, fügt 1 MG. K_2SO_4 in heiss ges. Lsg. hinzu und stellt zur Kryst. hin (Richter, Repert. **76**. 361; Gmelin).

Wenig beständig, verwittert oberflächlich zu einem gelbweissen Pulver, schmilzt im Krystallwasser und verwandelt sich unter Verlust von H_2O in eine poröse, gelbweisse Masse. Zersetzt sich bei 80° zu $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 und einem basischen Kaliumaluminiumsulfate $5K_2SO_4 .Fe_6(SO_4)_7.(OH)_4$, welchem von Maus (P. A. **11**. 78) die Zusammensetzung $2K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$ gegeben wird (siehe weiter unten). Dasselbe Salz setzt sich als grüngelber, kryst. Niederschlag in geringer Menge ab, wenn man Eisenalaun in wenig heissem H_2O löst. Bei mehrtägigem Stehen verschwindet dieses Salz unter Abscheidung von Eisenalaun (Richter, N. Br. Arch. **23**. 316; Scherer, P. A. **87**. 73). In Folge der Bildung von Ferrisulfat ist die Lsg. des Eisenalauns in H_2O braun und wird auf Zusatz von H_2SO_4 wieder farblos (Rose, P. A. **94**. 459). 1 Thl. Eisenalaun löst sich in 5 Thln. H_2O von 12,5° (Anthon, Repert. **76**. 361).

Aus dem Eisenalaun wurden zahlreiche Doppelsalze von Kaliumsulfat mit basischem Ferrisulfat dargestellt, andere kommen in der Natur vor.

$2K_2O.Fe_2O_3.4SO_3 + 6H_2O = 2K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 5H_2O$. Man setzt einer Kaliumeisenalaunlsg. nicht ganz so viel Kalilauge hinzu, als nöthig wäre, um einen eben bleibenden Niederschlag zu erzeugen, und lässt verdunsten. Sechsseitige, durchsichtige, gelbbraune Tafeln (Maus, P. **11**. 78). Verliert unter Beibehaltung der Form das H_2O

zwischen 200 und 300°. Lösl. in 6 Thln. kaltem H_2O, zersetzt sich, ausser wenn Eisenalaun zugegen, in das basische Ferrisulfat $2Fe_2O_3.SO_3 + 6H_2O$ welches herausfällt, und in Eisenalaun, der gelöst bleibt (Maus). Marignac (A. Min. [5] 9. 11) gibt dem Salze die Zusammensetzung $5K_2O.3Fe_2O_3.12SO_3 + 18H_2O$, Scherer $5K_2O.3Fe_2O_3.12SO_3 + 21H_2O$.

$2K_2O.3Fe_2O_3.8SO_3 + 22H_2O = 2K_2SO_4.3Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 19H_2O$ ist nach Soubeiran der hellrothgelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu einer ges. Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ K_2CO_3 hinzufügt, so lange sich der entstehende Niederschlag noch löst, und die braune, aber klare Lsg. mit viel Alk. versetzt. Löst sich in frischem, noch feuchtem Zustande in H_2O, während die einmal trocken gewordene Verbindung in H_2O unlösl. basisches Ferrisulfat hinterlässt (A. ch. **44**. 329).

Eine im Lignit von Kaloforuk vorkommende, ockergelbe, in H_2O unlösl. Masse hat nach Rammelsberg (l. c.) die Zusammensetzung **$K_2O.4Fe_2O_3.5SO_3 + 15H_2O$** $= K_2SO_4.4Fe_2(SO_4)(OH)_4 + 7H_2O$, der Jarosit, Gelbeisenerz, Ockergelb ist **$K_2SO_4.3Fe_2SO_4(OH)_4$** (Rammelsberg, P. A. **43**. 132; vergl. Scherer, P. A. **45**. 188 u. A.).

$8K_2O.6Fe_2O_3.24SO_3 + 39H_2O$ $= 8K_2SO_4.4Fe_2(SO_4)_3.2Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 37H_2O$ oder $8K_2SO_4.5Fe(SO_4)_3.Fe_2SO_4(OH)_4$ u. s. w. wird aus konz. Eisenalaunlsg. mit Alk. gefällt. Der Niederschlag verwandelt sich innerhalb 13 Tagen bei 18° in **$3K_2O.2Fe_2O_3.8SO_3 + 9H_2O$** (Scherer).

Durch Fällen von konz. Eisenalaunlsg. mit Alk. und 1 Minute langes Kochen entsteht **$5K_2O.3Fe_2O_3.12SO_3 + 12H_2O$** (Scherer).

Ammoniumferrisulfat, Ammoniumeisenalaun $(NH_4)_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten in farblosen Octaëdern und Kombinationen dieser mit Hexaëdern (Forchhammer, Ann. Phil. 5. 406; Berzelius, Scherer's A. **7**. 228; Mitscherlich) vom SG. 1,712 (Kopp), lösl. in 3 Thln. H_2O von 15°. Verliert bei 150° 23 Mol., bei 230° das ganze H_2O (Lupton, Soc. [2] **13**. 201). Fügt man zur Lsg. der Verbindung so lange NH_3, als der entstehende Niederschlag sich noch löst, und lässt verdunsten, so kryst. das basische Doppelsalz $5(NH_4)_2SO_4.3Fe_2O_3.7SO_3 + 18H_2O$ (Marignac, A. Min. [5] 9. 14) oder $2(NH_4)_2SO_4.Fe(SO_4)_2(OH)_2 + 5H_2O$ (Maus, P. A. **11**. 79) in durchsichtigen, braunen, hexagonalen Prismen heraus. Lösl. in 2,4 Thln. kaltem H_2O; verliert die Hälfte des H_2O bei 100° oder bei gewöhnlicher T. im trockenen Vakuum (Marignac, A. Min. [5] 9. 14).

Basisches Natriumferrisulfat $Na_2SO_4.4Fe_2SO_4(OH)_4 + 7H_2O$ findet sich im Alaunschiefer bei Modum in Norwegen als hellgelbe, tropfsteinartige Masse (Scherer, P. A. **45**. 190).

Magnesiumferrisulfat $Mg_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ wie das nachfolgende analoge Cu-Salz. Ebenso

Zinkferrisulfat $ZnSO_4.Fe(SO_4)_3 + 24H_2O$ (Bastick).

Cupriferrisulfat $CuSO_4.Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ scheidet sich bei Gegenwart von freier H_2SO_4 aus den gemischten Lsgn. der Komponenten nach Eindampfen bis zur Krystallhaut in mikroskopischen, warzigen Kryst. (Bastick, Pharm. J. Trans. **13**. 639).

Aluminiumferrisulfat. Eine isomorphe Mischung beider Sulfate $Fe_2(Al_2)(SO_4)_3 + 15H_2O$ findet sich in gelblichweissen, kryst. Massen in Idria (Fehling).

$Al_2(SO_4)_3.Fe_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ wurde von Etard (C. r. 86. 1399) in Form mikroskopischer hexagonaler Täfelchen erhalten, indem er 2 MG. $FeSO_4$ und 1 MG. Al_2Cl_6 in möglichst wenig heissem H_2O löste, mit HNO_3 oxydirte, einen grossen Ueberschuss von konz. H_2SO_4 zufügte, auf 200° erh. und die sich nun ausscheidende Verbindung mit Eisessig wusch. Bei Rothglut verwandelt es sich in $Fe_2(SO_4)_3.Al_2(SO_4)_3$, ein weisses, kryst., in H_2O unlösl. Salz.

Saures Manganoferrisulfat $2MnSO_4.Fe_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$. Eine möglichst konz. Lsg. von $MnSO_4$ und $FeSO_4$ in entsprechendem Mengenverhältnisse wird mit HNO_3 oxydirt und in kleinen Portionen eine Mischung von H_2SO_4 und HNO_3 zugefügt; bei 160° scheidet sich das Salz in hellgelben Krystallen, lösl. in H_2O, aus. Geht beim Erhitzen in das dunkelgelbe kryst. Salz $2MnSO_4.Fe_2(SO_4)_3$, unlösl. in H_2O, über (Etard).

Manganiferrisulfat $Mn_2(SO_4)_3.Fe_2(SO_4)_3$, tiefgrüner, in H_2O unlösl. Niederschlag, entsteht wie das vorhergehende Salz, nur bei höherer T. (Etard).

Ferropyrosulfat FeS_2O_7. 1 Vol. ges. Eisenvitriollsg. wird mit 9 Vol. konz. H_2SO_4 gemischt. Dem Na_2SO_4 ähnliche prismatische Kryst., zieht an der Luft H_2O an und geht in $FeSO_4 + 6H_2O$ über. Bildet mit H_2O Eisenvitriol (Bolas, A. 172. 106).

Ferrotetrathionat entsteht durch Einwirkung eines Ferrisalzes, z. B. Fe_2Cl_6, auf Ferrothiosulfat (siehe dieses III. S. 326) (Fordos und Gélis).

Eisen und Stickstoff.

Stickstoffeisen. Nach Frémy (C. r. 52. 321), sowie Geuther und Briegleb (A. 123. 228) soll sich N, wenn auch schwierig, mit freiem Fe in der Glühhitze vereinigen. Nach Stahlschmidt bildet sich weder auf diese Weise, noch beim Glühen von Fe_2O_3 in einem Gemenge von N und H Stickstoffeisen (P. A. 125. 37). — Bei einer T., bei welcher NH_3 eben zersetzt wird, wandelt sich glühender Eisendraht in Fe_2N mit 12,5% N um, welches bei höherer T. wieder zersetzt wird (Berthollet, Gilb. 30. 378, vergl. Stahlschmidt l. c. und Regnault, Cours de la Chim., 3 Édit., Paris 1851, 8. 47; Thénard, A. ch. 85. 61; Gilb. 46. 267; Savart, A. ch. 37. 326; P. A. 13. 172; Despretz, A. ch. 42. 122). — Rogstadius (J. pr. 86. 307) sah durch H reduzirtes Fe bei heller Rothglut in NH_3 nach 5 Stunden in Fe_5N_2, Frémy (C. r. 52. 321) kleine Fe-Cylinder in NH_3 auf Rothglut erh. äusserlich in dieselbe Verbindung übergehen. Diese äussere Schicht war leicht zerreiblich. — Nach Buff (A. 83. 375) wird Eisendraht, indem er, in NH_3 geglüht, um 6% an Gewicht zunimmt, kryst., spröde und weiss, das SG. sinkt von 7,416 auf 7,145. Nach Savart lässt sich so durch zweistündiges Erh. in NH_3 dargestelltes Stickstoffeisen wie Stahl härten, gibt am Feuersteine Funken, verliert aber diese Eigenschaften nach weiterem neunstündigem Erh. — Regnault, Frémy, Rogstadius, Stahlschmidt erhielten Stickstoffeisen auch durch Erh. von $FeCl_2$ in NH_3. So bei Weissglut dargestelltes Stickstoffeisen enthielt nach mehrstündiger Einwirkung des NH_3 2,8%, bei einer T., die das Glas eben noch aushält, gewonnenes Pro-

dukt 6,35 % N (Rogstadius). Stahlschmidt's bei der T., bei welcher Salmiak sublimirt und unter Anwendung von nur dünnen Schichten $FeCl_2$ erhaltenes Stickstoffeisen entsprach der Formel Fe_2N; es bildet graue, zerreibliche Blättchen. Intermediär entsteht bei der Bildung desselben Eisenchlorürammoniak. Bei der Darstellung von Stickstoffeisen durch Erhitzen von H_2O-freiem Fe_2Cl_6 in NH_3 (Stahlschmidt, Rogstadius, Buff) bildet sich vorerst $FeCl_2$. Durch Glühen von Fe_2O_3 in NH_3 entsteht vorerst Fe_3O_4, welches dann unter gleichzeitiger Aufnahme von (ca. 8 %) N weiter reduzirt wird. — Elektrolytisch nach Böttger aus einer NH_4Cl enthaltenden Eisenlsg. niedergeschlagenes Fe enthält wechselnde Mengen Gas, darunter N. Es enthält wahrscheinlich Stickstoffeisen und Wasserstoffeisen, wofür auch seine Sprödigkeit und das sehr leicht eintretende Rosten spricht.

Stickstoffeisen ist magnetisch, grau oder weiss und spröde; SG. im Minimum 5,0. Es verbrennt, als Pulver in eine Flamme gestreut, unter lebhaftem Funkensprühen. Es fängt schon bei mässig hoher T. an sich zu zersetzen; vollständige Dissociation tritt erst bei sehr hoher T. ein. H reduzirt es zu reinem Fe schon bei derselben T., bei der es sich bildet. Gibt, in H_2O-Dampf geglüht, Fe_3O_4, rostet an feuchter Luft rascher als Fe, wird aber durch kochendes luftfreies H_2O nur schwierig unter Bildung kleiner Mengen von NH_3 zersetzt. In nicht oxydirenden Mineralsäuren lösl. unter Bildung von H, N und kleinen Mengen der entsprechenden Ammoniumsalze (Despretz). Nach Stahlschmidt wird hierbei der ganze N-Gehalt in NH_4-Salz übergeführt.

Basisches Ferrinitrit soll nach Harstick (Ch. C. **1868**. 927) im Eisenroste, eisenhaltiger Ackererde und eisenhaltigem Sande enthalten sein (?).

Ferronitrat $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird in Lsg. erhalten aus Ferrosulfat und $Ba(NO_3)_2$, aus FeS und mit Kältemischung gekühlter HNO_3 von geringerem SG. als 1,12 (Ordway, Sill. [2] 9. 30, Berzelius), durch Lösen von Fe in sehr verd., von N_2O_3 und Cl freier HNO_3 unterhalb 50°: $8Fe + 20HNO_3 = 8Fe(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + 6H_2O$ (Berzelius); enthält bei der letzten Darstellungsart die HNO_3 weniger als 3 Thle. H_2O, so entsteht anfangs N_2O mit wenig NO, späterhin von Gasen nur dieses (Pleischl, Schw. 38. 461), bei Anwendung verd. Säure hingegen entwickelt sich gar kein Gas. Die möglichst neutrale blassgrüne Lsg. liefert erst in der Kochhitze basisches Ferrinitrat (Berzelius, P. A. **27**. 121). Je mehr freie Säure zugegen, um so leichter tritt Oxydation zu Ferrisalz ein. Zur Gewinnung des kryst. Salzes wird bei höchstens 60° konz. und dann der Winterkälte ausgesetzt. Die Kryst. sind von Mutterlauge durchfeuchtet haltbarer als ohne diese. Nach Ordway (Sill. [2] **40**. 325) lösen sich 100 Thle. des Salzes

bei	0°	25°	50°
in Theilen H_2O . .	50	40,8	33,3
zu Lsg. vom SG. . .	—	1,48	1,50

Ferrinitrat erhält man in Lsg. aus Fe und überschüssiger HNO_3, welche wegen sonst eintretender Passivität des Fe nicht ganz konz. sein, andererseits aber, um Bildung von Ferronitrat zu vermeiden, ein höheres SG. zeigen soll als 1,115 (Scheurer-Kestner A. ch. [3] **55**. 330;

Ordway, Sill. [2] **40.** 316; Heldt, J. pr. **90.** 268). Säure von SG. 1,034 gibt nur Ferronitrat und NH_4NO_3, solche vom SG. 1,115 nur Ferrinitrat und NO, Säure von dazwischen liegender Konz. ein Gemenge der genannten Produkte (Scheurer-Kestner). Die Art der letzteren hängt nach Ordway ab von der T., dem Mengenverhältnisse zwischen Fe und HNO_3 und der Reinheit sowohl des Fe als auch der Säure. Ueber die Passivität des Fe gegen HNO_3 siehe III. Seite 293.

Neutrales Ferrinitrat kryst. in Hexaëdern und in monoklinen Krystallen. Nach Ordway (J. **1865.** 264) erhält man das hexaëdrische Salz, wenn die Lsg. nach $Fe_2(NO_3)_6 + n(HNO_3 + 3H_2O)$ zusammengesetzt ist. Bei niedriger T. scheidet sich dann die Verbindung von der Zusammensetzung $Fe_2(NO_3)_6 + 12H_2O$) in Würfeln aus. Enthält die Lsg. weniger H_2O, so erhält man überhaupt keine Kryst., enthält sie mehr, so schiessen ausser den Würfeln auch monokline Kryst. von der Zusammensetzung $Fe_2(NO_3)_6 + 18H_2O$ an. Die monokline Form lässt sich in die hexaëdrische umwandeln, indem man zu den geschmolzenen Kryst. etwas mehr als 2 Mol. HNO_3 hinzufügt und erkalten lässt, wobei die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten ist, oder indem man die geschmolzenen Kryst. bis zu einem Gewichtsverluste von 14 % erh. und mit mehr als 2 Mol. $HNO_3.2H_2O$ versetzt. Werden geschmolzene hexaëdrische Kryst. mit 6 Mol. H_2O vermischt, so tritt Erwärmung ein und die Flüss. erstarrt in der Kälte zum Salze mit 18 Mol. H_2O (Ordway). Beide, fast farblose oder schwach lavendelblaue Salze lösen sich, indem offenbar Dissociation zu basischem Salze und freier HNO_3 eintritt, in H_2O gelblichbraun; in kalter HNO_3 sind sie wlösl., an der Luft zerfliesslich und besitzen ätzende Eigenschaft. Das Salz mit $12H_2O$ schmilzt bei 35° (Hausmann, J. **1853.** 361), das andere bei 47,2°. Letzteres siedet bei 125° und hat bei 21° SG. 1,6835. Scheurer-Kestner (J. **1862.** 193) hat aus einer bei mässig hoher T. konz. Lsg. von Ferrinitrat in der Kälte Kryst. von $Fe_2(NO_3)_6 + 2H_2O$ erhalten. Nach Ditte (B. **12.** 2270) scheiden sich aus konz. HNO_3 Kryst. von $Fe_2(NO_3)_6 + 4H_2O$ in gelblichweissen Nadeln aus. Dass die braune Lsg. des Ferrinitrates basische Nitrate enthält, sieht man an der Aufhellung der Farbe auf Zusatz freier HNO_3, am Dunklerwerden der Lsgn., wenn man sie erwärmt, und am Verhalten derselben im Dialysator: es diffundirt $Fe_2(NO_3)_6$ und HNO_3, während basisches Nitrat zurückbleibt. Ueber kryst. Ferrinitrate siehe auch Wildenstein (J. pr. **84.** 243), Frey (Kastn. Arch. **14.** 156), Schönbein (P. A. **39.** 141). Gegen Thonerde verhält sich eine Lsg. von Ferrinitrat gerade so wie eine Eisenchloridlsg. (siehe III. Seite 314).

Basische Ferrinitrate. Braune, in Wasser entweder gar nicht oder nur theilweise lösl. basische Nitrate entstehen: beim Kochen verd., möglichst neutraler Lsgn. von Ferrinitrat, ferner bei Behandlung von Eisenhydroxyd mit weniger HNO_3 als zur Lsg. nothwendig, beim Kochen einer Lsg. des neutralen Salzes mit Eisenhydroxyd, oder einer Lsg. eines lösl. Ferrinitrates, durch Zusatz einer unzureichenden Menge KOH oder einer anderen starken Base zur Ferrinitratlsg., durch vorsichtiges Erhitzen des trockenen Ferrinitrats und durch Behandlung von überschüssigem Fe mit HNO_3. Das aus kochender Lsg. von säurefreiem $Fe_2(NO_3)_6$ herausfallende basische Salz $2Fe_2O_3.N_2O_5 + 3H_2O$ bildet, bei 100° getrocknet, amorphe, schwarze, glänzende Schuppen, zer-

rieben ein hellgelbes Pulver, unlösl. in HNO_3, sehr llösl. in HCl, verliert bei 130° HNO_3.

Durch Kochen einer Lsg. des basischen Nitrats $Fe_2O_3.2N_2O_5$ erhält man das ähnliche $3Fe_2O_3N_2O_5 + H_2O$ und aus der kochenden Lsg. von $Fe_2O_3.N_2O_5$ das unlösl. Salz $4Fe_2O_3N_2O_5 + 3H_2O$ (Scheurer-Kestner). Die Zusammensetzung dieser Salze ist von der Dauer des Kochens unabhängig. Ein aus überschüssigem Fe und HNO_3 erhaltenes Salz, rostfarbig, in H_2O und in HNO_3 wlösl., fand Hausmann (A. 89. 109) nach $8Fe_2O_3.N_2O_5 + 12H_2O$ zusammengesetzt.

Ein lösl. basisches Ferrinitrat wird erhalten durch Kochen der verd. Lsg. des neutralen Salzes, wodurch die ursprünglich braune Färbung in Blutroth übergeht, und Zusatz von HNO_3. Hierbei wird ein ockergelbes Salz gefällt, lösl. in H_2O zur blutrothen Flüss., die abgedampft und erkaltet zu einer schwarzbraunen Gallerte erstarrt (Schönbein), nach Hausmann $8Fe_2O_3.2N_2O_5 + 3H_2O$ (bei 100° getrocknet). Lösl. basische Nitrate, welche für je $1N_2O_5$ 2, 3, 16, 15, 18 und 24 Fe_2O_3 enthalten, entstehen (Ordway, Sill. [2] 9. 30; Ch. C. 1850. 281) beim Zusammenbringen der berechneten Mengen frisch gefällten Eisenhydroxyds mit kryst. neutralem Salze in Form brauner Flüss., welche ohne äussere Veränderung verd. oder erh. werden können und beim freiwilligen Verdunsten die festen Verbindungen als rothbraune in H_2O vollkommen lösl. Rückstände hinterlassen. Jene so erhaltenen ursprünglichen Lsgn., die Fe_2O_3 und N_2O_5 im Verhältnisse 3 : 1 enthalten, werden durch Alkalisulfate vollständig, durch NH_4Cl, NaCl, $NaNO_3$ gar nicht gefällt; ist das Verhältniss 6 : 1, so tritt Fällung ein durch: KJ, $KClO_3$, KNO_3, Na_2SO_4, $NaNO_2$, NaCl, NH_4Cl, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Baryumacetat, Zinkacetat und zwar sofort und vollständig. Allmähliche Fällung bewirken die Nitrate des NH_4, Mg, Ba, Pb. Sie werden nicht gefällt durch Bleiacetat, Kupferacetat, $Hg(CN)_2$, As_2O_3, Alk. Das Salz mit $12Fe_2O_3 : 3N_2O_5$ ist nicht zerfliesslich und verliert beim Glühen 30% an Gewicht. Die Lsgn. mit $Fe_2O_3 : N_2O_5$ und $Fe_2O_3 : 2N_2O_5$ hinterlassen, bei höchstens 40° verdampft, schwarze, amorphe, in H_2O und in Alk. zwar langsam, aber in jedem Verhältniss, in HNO_3 nur unter langsamer Umwandlung in neutrales Nitrat lösl. Rückstände (Scheurer-Kestner, A. ch. [3] 55. 330). Der ockerfarbige Niederschlag, den eine wenig freie Säure enthaltende Ferrinitratlsg. nahe bei Siedhitze liefert, der in H_2O lösl., durch HNO_3 fällbar ist und beim Abdampfen zu einer schwarzbraunen Gallerte gerinnt, ist nach Hausmann $36Fe_2O_3.N_2O_5.48H_2O$. Eine Lsg. mit $5Fe_2O_3 : 2N_2O_5$ erhielt Scheurer-Kestner durch 25tägige Dialyse von $Fe_2O_32N_2O_5$ enthaltenden Lsgn. (A. ch. [3] 65. 115).

Nitrosylchlorid-Eisenchlorid $Fe_2Cl_6.2NOCl$. Dunkle kryst. Krusten, bei Luftabschluss unzersetzt flüchtig, sehr leicht schmelzbar, an der Luft sehr zerfliesslich, lösl. in H_2O unter Entwickelung von NO. Entsteht beim Erhitzen von Fe_2Cl_6 in dem aus Königswasser beim Erwärmen entweichenden, mit $CaCl_2$ getrockneten Gase (Weber, P. A. 118. 477).

Eisenchlorür-Ammoniak $Fe_2Cl_4.12NH_3$. NH_3 wird bei gewöhnlicher T. über Fe_2Cl_4 geleitet, welches dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. Durch Schmelzen bei gelinder Wärme geht es in einen kryst. Körper, $3Fe_2Cl_4.4NH_3$, über (Rogstadius, J. pr. 86. 310). Diese

Verbindungen liefern beim Zusammentreffen mit H_2O NH_4Cl und $Fe(OH)_2$ (Faraday).

Eisenchlorid-Ammoniak $Fe_2Cl_6 . 2NH_3$ entsteht aus den Komponenten bei gewöhnlicher T. Fe_2Cl_6 ändert dabei sein Aussehen nicht. Sublimirt beim Erhitzen theils unzersetzt, theils zersetzt es sich zu $FeCl_2$. Zerfliesst an der Luft, löst sich in H_2O unter Erwärmung, bei grösseren Mengen unter Zischen, zu einer dunkelrothen, ohne Zweifel NH_4Cl und basisches Eisenchlorid enthaltenden Flüss. (Rose, P. A. **24**. 302). Nach Rogstadius (J. pr. **86**. 307) wirken Fe_2Cl_6 und NH_3 bei gewöhnlicher T. nicht, bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Ferrochlorid-Ammoniak auf einander.

Eisentetranitrososulfosäure könnte man im Sinne der von Michaelis (Lehrb. Braunschweig **1889**. IV. 728) gebrauchten Nomenklatur jene leicht zersetzliche und darum nicht analysirte Säure nennen, welche Pavel (B. **1882**. 2600) aus den wässerigen Lsgn. ihrer Salze $Fe_2(NO)_4(S\overset{I}{M})_2$ durch verd. H_2SO_4 als braungelben, amorphen, nicht in H_2O, leichter in Ae. als in Alk., sehr leicht in CS_2 lösl. Niederschlag, immer verunreinigt mit ihrem Eisensalze und mit **Eisenheptanitrososulfosäure** $Fe_4(NO)_7S_3H$, erhalten hat. Behufs Darstellung der Alkalisalze der Eisentetranitrososulfosäure kocht man die Lsg. des entsprechenden Salzes der Heptanitrososäure mit Alkalilauge und verdunstet das rothgelbe Filtrat neben H_2SO_4 und Kalk im Vakuum: $2Fe_4(NO)_7S_3M + 4MOH = 3Fe_2(NO)_4S_2M_2 + Fe_2O_3 + N_2O + 2H_2O$.

Die Alkalisalze der Eisenheptanitrososulfosäure entstehen, wenn man auf die gemischten Lsgn. eines Alkalinitrits und Alkalisulfids in der Wärme ein Ferrosalz einwirken lässt: $19FeSO_4 + 14MNO_2 + 13M_2S = 2Fe_4(NO)_7S_3M + 12M_2SO_4 + 7M_2SO_4 + 3Fe_2O_3 + 5FeO + 7S$, oder beim Durchleiten von H_2S durch die Lsg. eines Nitroprussidsalzes, wobei auch HCN, S, Berlinergrün $[Fe_3(CN)_8]$ und Berlinerblau gebildet werden, und schliesslichem Aufkochen. Umgekehrt werden die Salze der Heptanitrososäure schon in der Kälte durch $Hg(CN)_2$ in Nitroprussidsalze übergeführt.

Die freie Säure der Tetrareihe giebt langsam in der Kälte, rasch beim Kochen H_2S, N, N_2O und Heptanitrososäure. Die Salze der Tetrareihe zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft explosionsartig unter Bildung von $(NH_4)_2SO_4$, Alkalisulfat und Alkalihyposulfit. Nach vorsichtigem Erh. bis gerade zur Zersetzungstemperatur findet sich unter den entstandenen Produkten das Doppelsulfid $2FeS . M_2S$. Kaliumpermanganat oxydirt zu Alkalisulfat, Alkalinitrit, freiem Alkali und Eisenoxyd. An der Luft überziehen sich die Salze dieser Reihe mit S und Fe_2O_3 unter schwacher Entwickelung von H_2S. Die Lsg. reagirt dann alkalisch und enthält neben Alkalihyposulfit und Alkalinitrit das Salz der Heptanitrososäure. In alkalischer Lsg. halten sich die Salze lange unzersetzt, und selbst wenn man CO_2 durch diese Lsg. leitet, erfolgt die Umwandlung in das Salz der Heptareihe nur langsam und ohne Abscheidung von Fe_2O_3. Auch eine neutral reagirende Lsg. des frisch bereiteten Salzes setzt beim Einleiten von CO_2, durch welches viel rascher wie durch blosses Stehen an der Luft eine vollständige Umwandlung in das Heptanitrososulfid erfolgt, nur wenig Fe_2O_3 ab. Rothes Blutlaugensalz, welches die Salze der Heptanitrososulfosäure nicht an-

greift, zersetzt bei gleichzeitiger Einwirkung von CO_2 die Salze der Tetrasäure unter stürmischer Entwickelung von NO, Bildung von grossen Mengen von Ferrocyankalium, etwas Alkalinitrit, S und Berlinerblau. Die Salze der Eisentetranitrososulfosäure lösen sich in H_2O und auch in Alk. bis auf das Thalliumsalz, welches in beiden Flüss. unlösl. ist. Das Eisensalz löst sich, wenn auch schwierig, in Ae. Da der Aethylester der Säure leicht Aethylsulfid oder dessen Umwandlungsprodukte liefert, so müssen die Aethylgruppen und folglich auch die Metallatome der Salze direkt an S gebunden angenommen werden. Aus alledem leitet Pavel für die Salze der Tetranitrosoreihe die Konstitutionsformel $Fe(NO)_2S.Fe(NO)_2.M_2S$ ab und hält diese Verbindungen für analog mit den Nitroprussidsalzen, insofern in diesen die Atomgruppe $Fe(NO)_2(CN)_2$ anzunehmen ist, wie in jenen $Fe(NO)_2S$. Nach Michaelis (l. c.) ist die Konstitution durch $Fe_2(NO)_4(SK)_2$ auszudrücken.

Die freie Eisenheptanitrososulfosäure $Fe_4(NO)_7S_3H$ wird neben ihrem Eisensalze durch Zusatz von verd. H_2SO_4 zu Lsg. eines ihrer Alkalisalze als amorpher, in H_2O unlösl. Niederschlag, lösl. in CS_2 und in Chloroform mit braunrother Farbe, erhalten.

Die gut kryst. Salze der Eisenheptanitrososulfosäure sind aus H_2O umkryst., in reiner, keine sauren Dämpfe enthaltender Luft und diffusem Lichte ausgesetzt, ziemlich beständig; Alk. und namentlich Ae wirken auch in der Kälte merklich zersetzend ein. Das Ammoniumsalz ist schwerer lösl. als das Kaliumsalz, das Rubidiumsalz schwerer als das Ammoniumsalz und das Cäsiumsalz, das beständigste dieser Reihe, ist in kaltem H_2O unlösl., auch in Alk. und Ae. weniger lösl. als die anderen Salze. Beim Erh. an der Luft entweichen unter Erglühen H_2O, NO, N, mitunter SO_2, immer Dämpfe von $(NH_4)_2SO_4$, während im Rückstande Schwefeleisen verbleibt, welches sich mitunter in metallisch glänzenden, schwach magnetischen Flittern an die Wände ansetzt, Fe_3O_4, Fe_2O_3 und Alkalisulfat. Bei Ausschluss der Luft, etwa in einer Atmosphäre von CO_2, entsteht kein $(NH_4)_2SO_4$, was darauf hindeutet, dass die bei Zutritt der Luft aus dem NO entstehende salpetrige Säure die Ursache der Ammoniakbildung sei (?). Nach spontaner Zersetzung der wässerigen Lsgn. der Salze findet sich anfangs, neben theilweise kryst. Fe_2O_3, Schwefeleisen und monokliner S, aber kein NH_3 und keine Sulfate. Erst nach und nach treten die Sulfate von Alkali und des Fe in grösserer Menge auf. Wenn man die eiskalte konz. Lsg. eines Alkalisalzes der Eisenheptanitrososulfosäure mit eiskalter konz. H_2SO_4 im Ueberschusse versetzt, fällt, indem gleichzeitig ein Theil der Verbindung gänzlich zerstört wird, das kryst. Eisensalz $[Fe_4(NO_7)S_3]_2Fe$, heraus, welches leicht in die freie Säure übergeht. Bei stärkerem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 tritt vollständige Zersetzung in NO, N, H_2S, S, $Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2S$ und Alkalisulfat ein. Ag_2SO_4 zersetzt die Salze schon in der Kälte. In der Wärme entstehen NO und N, $FeSO_4$, Alkalisulfat, Ag_2S, Ag und Fe_2O_3. Aehnlich wirkt Ag_2O. Chlorwasser veranlasst bei anhaltendem gelindem Erwärmen die Bildung von Nitraten, Chloriden und Sulfaten, Jod die Bildung von Eisenjodürjodid, Jodiden und Sulfaten der Alkalimetalle, NO, Fe_2O_3, FeS und S. Mit Natronkalk erh. bilden die Salze NH_3, mit konz. Lsg. von K_2S NH_3 und oft fast ausschliesslich das unlösl.

Doppelsulfid $Fe_2S_2.FeS.K_2S$. Pavel drückt die Zusammensetzung der Salze der Eisenheptanitrososulfosäure durch die Formel $Fe_8(NO_{14})S_6K_2$ aus, Michaelis durch $S<\begin{matrix}Fe_2(NO)_3SK\\Fe_2(NO)_4\end{matrix}>S$. Pavel selbst hatte in seinen vorhergehenden Untersuchungen (B. **1879**. 1407 und 1449) die Zusammensetzung der besprochenen Salze unrichtig ermittelt. Die Verbindungen wurden von Roussin (C. r. **46**. 224; A. ch. [3] **52**. 285; J. **1860**. 190) entdeckt und später von Pórzczinsky (A. **125**. 302), Rosenberg (B. **1870**. 312; **1879**. 1715) und Demel (A. W. 2. Abth. **78**. 660; B. **1879**. 461) untersucht. Roussin übersah, dass die hier als Salze der Eisenheptanitrososulfosäure bezeichneten Salze ausser Fe noch ein anderes Metall bezw. NH_4 enthalten und arbeitete, ohne es zu wissen, bald mit dem Kaliumsalze, bald mit einem Gemische von diesem und vom Ammoniumsalze. Er bezeichnete diese auch mit den Zersetzungsprodukten des ursprünglichen Salzes verunreinigte Substanz als **Eisenbinitrosulfuret** $[Fe_3S_5(NO)_4H_2]$. Pórzczinsky, der seine Verbindung, „**nitroschwefelsaures Schwefeleisen**", aus der mit NO ges. Lsg. von $FeSO_4$ und NaSH darstellte, hatte ein S-reicheres und zersetztes Natriumsalz in Händen. Seine Formel $Fe_2S_3(NO)_4 + 2H_2O$ ist daher ebensowenig gerechtfertigt als die von Rosenberg $Fe_6S_5(NO_2)_{10} + 4H_2O$ und Demel $Fe_2S_2(NO_2)_2(NH_2)_2$, welch' letztere die Salze nach der mangelhaften Vorschrift von Roussin darstellten.

Löw's (Ch. C. **1865**. 948) **Eisennitrososulfokarbonat**, welches aus $NaNO_2$, $FeSO_4$ und Natriumsulfokarbonat entstehen soll, ist nach Pavel ebenso wie Löw's vermeintliches **Eisennitrososulfantimoniat**, welches aus $FeSO_4$, Schlippeschem Salze und $NaNO_2$ entstehen soll, mit eisenheptanitrososulfosaurem Natrium identisch.

Ferroeisenheptanitrososulfonat $[Fe_4(NO)_7S_3]_2Fe$ (Pavel, B. **1879**. 1949; **1882**. 2600) entsteht aus dem Ba-Salze und $FeSO_4$, durch Erwärmen der Lsgn. anderer Salze mit einem kleinen Ueberschusse an $FeSO_4$, befindet sich unter den Reaktionsprodukten der anderen Salze und kalter konz. H_2SO_4. Löst sich leicht in H_2O, Alk. und Ae., zersetzt sich schon bei 55°.

Kaliumeisenheptanitrososulfonat $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$ (Michaelis) oder $Fe_8(NO)_{14}S_6K_2 + 2H_2O$ (Pavel, B. **1882**. 2600). Zu einer eben siedenden Lsg. von 35 g reinen $NaNO_2$ in 400 ccm H_2O fügt man eine Lsg. von 400 ccm K_2S, bereitet aus 44 g KOH hinzu, erh. zum beginnenden Kochen, lässt eine mit einem Tropfen verd. Lsg. von H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von 159 g $FeSO_4$ in 1200 ccm H_2O in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufliessen, setzt die Mischung ins heisse Wasserbad und erh. unter öfterem Schütteln bis man an den Wänden des Kolbens einen schmutzig grünen, aus Fe_2O_3, FeO und S bestehenden Niederschlag sich absetzen sieht, filtr., setzt zum Filtr. verd. Lsg. von KOH und lässt 48 Stunden stehen. Die kryst. Ausscheidung wird bei 70° aus H_2O unter jedesmaligem Zusatze von KOH zweimal umkryst. Ausbeute 30 g. Schwarze, diamantglänzende, monokl. Krystalle, nicht sehr llösl. in H_2O; ziemlich lösl. in Alk. und in Ae. Verhält sich sonst wie die Salze seiner Reihe (siehe III. S. 342).

Kaliumeisentetranitrososulfonat $Fe_2(NO)_4S_2K_2 + 4H_2O$, entsteht aus dem vorhergehenden Salze durch Kochen mit Kalilauge und scheidet sich aus der dunkelrothgelben Lsg. in schwarzrothen, anscheinend mono-

klinen Kryst. aus, gibt ein rothbraunes Pulver, lösl. in H_2O und in Alk., unlösl. in Ae., in Lsg. neutral reagirend, aus (Pavel l. c.). Näheres über sein Verhalten siehe III. S. 341 und 342.

Roussin, Porczinsky, Rosenberg ertheilen dem Salze andere, aber unrichtige Formeln. Es wurde früher als **Sticktsoffeisenkalium** bezeichnet.

Natriumeisenheptanitrososulfonat $Fe_4(NO)_7S_3Na + 2H_2O$ (Michaelis), $Fe_8(NO)_{14}S_6Na_2 + 4H_2O$ (Pavel, B. **1882**. 2600) wird analog dem K-Salze (III. S. 343) dargestellt; ist in H_2O leichter lösl. und noch zersetzlicher als dieses. Seine Zusammensetzung ist von Roussin, Pórczinsky, Rosenberg, Demel (III. S. 343) unrichtig ermittelt worden. Ueber seine Zersetzungen siehe III. S. 342.

Natriumeisentetranitrososulfonat $Fe_2NO_4S_2Na_2 + 8H_2O$, früher als **Stickoxydschwefeleisennatrium** bezeichnet, wird analog dem K-Salze gewonnen (III. S. 343; Pavel, B. **1879**. 1940; **1882**. 2600). Schwarzrothe, monokline Krystalle. Zersetzungen und sonstiges Verhalten siehe III. S. 341 und 342.

Ammoniumeisenheptanitrososulfonat $Fe_8(NO)_7S_3NH_4 + HO_2$ (Michaelis) oder $Fe_8(NO)_{14}S_6(NH_4)_2 + 2H_2O$ (Pavel, B. **1879**. 1949; **1882**. 2600) wird aus dem Na-Salze durch Fällung mit Ammoniumkarbonat erhalten. Ist gemengt mit dem Na- und K-Salze, in dem nach Roussin, Rosenberg, Demel (siehe III. S. 343) dargestellten „**Stickoxydschwefeleisen**" enthalten. Es unterscheidet sich vom K-Salze nur durch seine geringere Löslichkeit. Siehe auch III. S. 342 und 343.

Calciumeisenheptanitrososulfonat (Pavel, B. **1882**. 2600; **1879**. 1949). Aus dem Ammoniumsalze und $Ca(OH)_2$, siehe auch III. S. 342.

Baryumeisenheptanitrososulfonat (Pavel, B. **1882**. 2600; **1879**. 1949), analog dem Ca-Salze dargestellt, siehe auch III. S. 342.

Magnesiumeisenheptanitrososulfonat (Pavel, B. **1882**. 2600; **1879**. 1949), analog dem Ca-Salze dargestellt, siehe auch III. S. 342.

Bleieisenheptanitrososulfonat (Pavel, B. **1882**. 2600), siehe auch III. S. 342.

Eisen und Phosphor.

Phosphoreisen. Die Gegenwart von Phosphoreisen in aus Sumpferz gewonnenem kaltbrüchigem Roheisen wurde, wenn sie auch die diesbezüglichen Beobachtungen unrichtig deuteten, von Bergmann (Opusc. phys. 1783. 3. 109) und etwas früher von Meyer in Stettin (Schriften d. Berl. Ges. naturf. Fr. 1781 2. 334) nachgewiesen. Sie beobachteten die Bildung einer weissen, erdigen Substanz — Ferriphosphat — beim Stehen einer Lsg. solchen Roheisens in H_2SO_4 an der Luft und erhielten durch Reduktion mittelst Kohle daraus ein Metall von etwas anderen Eigenschaften als sie das Fe besitzt. Bergmann sah es als ein neues Metall — Siderum — an. Meyer war anfangs derselben Ansicht — er nannte den metallischen Körper Hydrosiderum —, erkannte aber bald, dass in der erdigen Substanz Fe mit Phosphorsäuregehalt vorliege, und bald darauf wurde von Klaproth und Scheele gezeigt, dass sie bei Reduktion Phosphoreisen liefere.

Nach Freese (P. A. **132**. 225) gibt es nur drei Verbindungen

des Fe mit P: Fe_3P_4, FeP und Fe_2P, während Struve's durch Glühen von Ferriphosphat in H gewonnenes (J. **1860.** 67) Fe_4P_3, Hvoslef's aus diesem Fe_4P_3 durch Schmelzen unter Borax (A. **100.** 99) erhaltenes Fe_3P, Percy's (Metallurgie, deutsch von Wedding 1864. **2.** 78) Fe_6P und Hatchett's (Gmelin 1844. 3. 209) Eisenphosphoret, sowie Boblique's Fe_4P (C. r. **74.** 1427) nicht existiren.

Fe_2P. Man glüht nach Berzelius 1 Thl. Ferrophosphat mit 0,25 Thln. Kienruss unter einer Kochsalzdecke bis zum vollständigen Schmelzen, nach Freese $3\frac{1}{2}$ Thle. trockenes Ferriphosphat mit 1 Thl. Kienruss unter NaCl und zieht die Schmelze mit HCl aus. Diese Verbindung ist in P-haltigem Roheisen enthalten und, wenn in grösserer Menge, die Ursache der Kaltbrüchigkeit desselben. Es entsteht jedesmal wenn Fe und Phosphate enthaltende Materialien mit Kohle geglüht werden. Vergl. Pelletier (Cr. A. 1796. **2.** 148), Berthier (A. ch. **33.** 180), Struve (J. **1860.** 77), Percy (Wurtz, Dictionn. **1.** 1417), Boblique (Bl. [2] 5. 247). Hellgrau, metallisch, SG. 5,74, sehr schwer, wenn überhaupt, schmelzbar, verbrennt beim Glühen an der Luft vollständig zu basischem Ferriphosphat, $2Fe_2O_3.P_2O_5$. Löst sich in Königswasser und in HNO_3, indem alles P in H_3PO_4, in verd. HCl und H_2SO_4, indem ein Theil des P in Phosphorwasserstoff — nach Struve 0,5 des P —, der andere in H_3PO_4 übergeführt wird. Mit konz. H_2SO_4 entsteht, leichter in der Wärme — neben SO_2 und Eisensulfat — aus dem P nur H_3PO_4 oder HPO_3 (Freese).

FeP $= (\overset{VI}{Fe_2})P_2$ entsteht durch Erhitzen von Eisenpulver in P-Dampf, der mittelst H übergeleitet wird, unter Feuererscheinung (Schrötter, A. W. **1849.** 301; Hvoslef, A. **100.** 99); Freese und Rose (P. A. **24.** 301) behandeln Fe_2Cl_6 mit PH_3; dabei tritt freiwillige Erwärmung ein; die Reaktion wird, durch Erwärmung zu Ende geführt. Freese erhält die Verbindung auch durch Erhitzen von FeS in PH_3. Bläulichgraues Pulver, SG. 5,21, wenn aus Fe_2Cl_6 gewonnen, schwarz, nicht magnetisch, an der Luft unveränderlich, verliert in CO geglüht 4,31% P, in H, CO_2 oder N geglüht, unverändert, verbrennt an der Luft mit Phosphorflamme ohne Rauch zu Ferroferriphosphat. Gibt mit HNO_3 Ferriphosphat, ebenso mit Königswasser, löst sich sehr langsam in heisser HCl, indem 0,375 des P in H_3PO_4, der Rest in PH_3 übergeführt wird (Freese, widersprechende Angaben bei Struve). Wird von verd. H_2SO_4 sehr langsam unter geringer Bildung von PH_3 und hauptsächlich von H_3PO_4, von heisser konz. H_2SO_4 rascher angegriffen, indem einerseits SO_2, andrerseits HPO_3 gebildet werden (Freese).

Fe_3P_4 entsteht aus durch H reduzirtem Fe beim Erhitzen in PH_3 (Freese), in gleicher Weise aus FeS_2 oder Fe_8S_9: $3FeS_2 + 4PH_3 = Fe_3P_4 + 6H_2S$ (Rose, P. A. **6.** 212), $3Fe_8S_9 + 32PH_3 = 8Fe_3P_4 + 27H_2S + 21H_2$ (Freese); oder ebenso aus H_2O-freiem, nicht geschmolzenem Fe_2Cl_4: $3Fe_2Cl_4 + 8PH_3 = Fe_3P_4 + 12HCl + 6H_2$ (Rose, Freese). Nicht magnetisches, dunkelbläulichgraues Pulver, an der Luft bei gewöhnlicher T. unveränderlich, vom SG. 5,04 (Freese), nicht oder kaum schmelzbar. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit weissem Rauche zu P_2O_5 und Ferroferriphosphat. Aendert seine Zusammensetzung nicht beim Glühen in CO_2, verwandelt sich, in H geglüht, in FeP, auch in CO in ein P-ärmeres Produkt. Ziemlich lösl. in Königswasser,

sehr langsam in HNO_3 zu Ferriphosphat, sehr langsam in kochender, starker HCl oder H_2SO_4, indem 0,175 des P in H_3PO_4, der Rest in H_3P übergeführt wird. Kochende konz. H_2SO_4 löst leicht unter Entwickelung von SO_2 und Bildung von Ferrophosphat (Rose, Freese).

Ferrohypophosphit $Fe(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$. Aus $FeSO_4$ und $Ba(H_2PO_2)_2$ (Wurtz, A. ch. [3] **16**. 196) oder durch Lösen von Fe in wässeriger H_3PO_2 bei Luftabschluss, wobei sich H entwickelt, und Abdampfen im Vakuum (Rose, P. A. **12**. 294). Grosse grüne Octaëder, im trockenen Vakuum verwitternd, feucht sehr oxydabel.

Ferrihypophosphit entsteht beim Lösen von frischgefälltem Eisenhydroxyd in kalter wässeriger H_3PO_2, was schwer von statten geht. Weisses, auch in der freien Säure schwer lösl. Pulver, das beim Erhitzen PH_3 liefert. Heisse Lsg. von H_3PO_2 wandelt das Eisenhydroxyd in Ferrophosphit und Ferriphosphat um (Rose).

Ferrophosphit, weisser, nach Auswaschen mit kochendem H_2O etwas grünlicher Niederschlag, liefert trocken in einer Retorte erh. unter Feuererscheinung reinen H und einen wesentlich aus Ferropyrophosphat bestehenden Rückstand. Entsteht durch Fällung einer Lsg. von $FeSO_4$ mit Ammoniumphosphit (einer ammoniakalischen Lsg. von PCl_3 in H_2O) (Rose, P. A. **9**. 35).

Ferriphosphit $Fe_2(HPO_3)_3 + 9H_2O$ (Rammelsberg, P. A. **132**. 491) entsteht wie das vorhergehende Salz, jedoch aus Fe_2Cl_6. Weisser im Ueberschusse von Fe_2Cl_6 lösl. Niederschlag, nach dem Trocknen gelblich. Gibt beim Erhitzen unter Erglimmen P enthaltenden H und einen weissen Rückstand, der nach Rammelsberg neben viel Ferripyrophosphat Ferrophosphat enthält (Rose, P. A. **9**. 35).

Tertiäres Ferroorthophosphat $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ findet sich natürlich, theilweise zu Ferroferriorthophosphat oxydirt, als Vivianit in monoklinen Krystallen, mit Kobaltblüthe isomorph, vom SG. 2,58, indigblau, perlglänzend. Künstlich durch Fällung von $FeSO_4$ mit überschüssigem Na_2HPO_4 bei Luftabschluss und achttägige Digestion bei 60 bis 80° erhalten, fast farblose, an der Luft sich rasch bläuende Kryställchen (Debray, C. r. **59**. 40). Vivianit bildet sich ferner: bei der Elektrolyse einer Lsg. von Na_2HPO_4 mit einer Eisenplatte als +Elektrode (Becquerel, A. ch. **54**. 149) und bei längerer Berührung von Fe mit Phosphaten bei Luftausschluss (Schlossberger, A. **52**. 382) und in Gegenwart organischer Substanzen. Liefert beim Erhitzen mit H_2O auf 250° $Fe_3(PO_4)_2 + H_2O$ in tiefgrünen Krystallkörnern (Debray, A. ch. [3] **61**. 437. Nach Pierce ist das Triferrophosphat weiss und in reinem H_2O fast unlösl. Hingegen löst sich 1 Thl. des Salzes in 1000 Thln. H_2O, wenn dieses mehr als 1 Vol. CO_2 enthält. Wässeriges NH_3 und Ammoniumacetat lösen geringe Mengen davon auf. In Folge der Umwandlung in Ferroferriphosphat färbt es sich an der Luft rasch graublau (Ferrum phosphoricum oxydulatum der Pharmakopoen).

Sekundäres Ferrophosphat $FeHPO_4 + H_2O$ entsteht nach Debray durch Kochen von Fe mit wässeriger H_3PO_4 oder von $FeSO_4$ mit einer Lsg. von in der Kälte bereitetem Magnesiumphosphat (A. ch. [3] **61**.

437) in Form kleiner, vollständig farbloser Krystallnadeln. Erlenmeyer und Heinrich (A. **194**. 176) halten jedoch Debray's Salz für mit Ferrosalzlsg. verunreinigtes tertiäres Ferriphosphat, da sich eine Lsg. von Fe in H_3PO_4 ausserordentlich leicht an der Luft oxydire. Sie erhielten durch Lösen von Fe in wässeriger H_3PO_4 von 48% Säuregehalt, Eindampfen und Waschen des Rückstandes mit Ae., immer bei sorgsamem Ausschluss der Luft, und schliessliches Trocknen im H-Strome ein

primäres Ferrophosphat $Fe(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$ als weisses Krystallmehl, das an der Luft sehr leicht O aufnimmt und sich in ein basisches Ferriphosphat $Fe_2O_3 . 2P_2O_5 + 8H_2O$ von rosenrother Farbe umwandelt. Diesem wird die Strukturformel $\begin{matrix} H_2PO_4 \\ HPO_4 \end{matrix}\rangle Fe - Fe \langle \begin{matrix} OH \\ H_2PO_4 \\ H_2PO_4 \end{matrix} + 4H_2O$ gegeben, um zu erklären, dass das Salz beim Erhitzen auf 100° 4,5 Mol. H_2O verliert. Die chemische Struktur dieses Trockenrückstandes wäre dann durch die Formel $\begin{matrix} (H_2PO_4)_2 \\ H_2PO_4 \\ HPO_4 \end{matrix}\rangle Fe \rangle Fe - O - Fe \langle Fe \langle \begin{matrix} (H_2PO_4)_2 \\ H_2PO_4 \\ HPO_4 \end{matrix}$ auszudrücken. Das primäre Ferrophosphat löst sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Wasser rasch auf zu einer Lsg., die sehr leicht O aufnimmt.

Wird das feste Salz wiederholt mit Alk. gekocht und gewaschen bis an diesen keine Säure mehr abgegeben wird, so färbt es sich dunkelblau und hinterlässt ein nach dem Trocknen eisengraues Pulver eines Ferriphosphates von der Zusammensetzung $(Fe_2)_3 . (PO_4H)_3 . (PO_4)_4 + 12,5H_2O$.

Aus den mit NO gesättigten, braunen Lsgn. von Ferrosalzen fällt Na_2HPO_4 einen rothbraunen Niederschlag ($2FeHPO_4 + NO$?), der an der Luft unter Bildung von Ferriphosphat weiss wird (Peligot, A. ch. **54**. 17).

Ammoniumferrophosphat $NH_4FePO_4 + H_2O$. Otto (J. pr. **2**. 469) versetzt eine frisch bereitete heisse Lsg. von 14 Thln. Fe in HCl mit etwas Na_2SO_3, einer luftfreien, heissen Lsg. von 100 g $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ und NH_3 im Ueberschusse und verschliesst das von der Mischung fast ganz angefüllte Gefäss luftdicht. Die anfangs amorphe weisse Fällung verwandelt sich bald in glänzende, grünliche Blättchen des Doppelsalzes, welches, einmal entstanden, an der Luft nicht weiter verändert wird. Debray (C. r. **59**. 42) lässt auf gelösten Eisenvitriol überschüssiges Ammoniumphosphat bei 80° bis zu zwei Tagen einwirken. Unlösl. in H_2O, im feuchten Zustand llösl. in verd. Säuren, nach dem Trocknen selbst in konz. Säuren unlösl.

Sekundäres Ammoniumferrophosphat $(NH_4)_2Fe(HPO_4)_2 + 4H_2O$ erhielt Debray durch einwöchentliche Digestion des vorhergehenden Salzes mit einer konz. sauren Lsg. von Ammoniumphosphat.

Ferroferriorthophosphate verschiedener Zusammensetzung finden sich im Vivianit, der von ihnen seine blaue Farbe hat (Blaueisenstein, Eisenblau, Blaueisenerz, natürliches Berlinerblau, Eisengips) (Segeth, J. pr. **20**. 256; Struve, J. pr. **117**. 302; Rammelsberg, P. A. **94**. 210; Handb. d. Mineralchemie. Leipzig **1875**. II. 313; Jenzsch, J. pr. **119**. 251).

Eine Reihe von Ferroferriorthophosphaten verschiedener und wohl

nicht konstanter Zusammensetzung entsteht, wenn man Ferrosalze mit Na_2HPO_4 fällt und den entstehenden anfangs weissen Niederschlag von Ferroorthophosphat der oxydirenden Wirkung der Luft aussetzt, oder wenn man Gemenge von Ferro- und Ferrisalzen mit Natriumphosphat fällt. Sie werden als blaue, blaugraue, eisengraue, lavendelblaue u. s. w. Pulver beschrieben. So fand Rammelsberg ein nach der ersten Art bereitetes blaues Produkt lufttrocken nach $2Fe_3(PO_4)_2.3Fe_2O_3.2P_2O_5.24H_2O$ (P. A. **64**. 251) zusammengesetzt. Jenzsch fand für ein anderes nach der zweiten Art dargestelltes Präparat eine ganz andere Zusammensetzung (P. A. **96**. 139), konstatirte jedoch, dass in dem ihm vorliegenden bläulichgrauen, mikrokrystallinischen Pulver auch weisse Krystalle enthalten waren. Auch Wittstein (Repert. [2] **39**. 145; **41**. 32) fand die aus wechselndem Mengen von $FeSO_4$ und Na_2HPO_4 entstandenen, durch Luftsauerstoff oxydirten Niederschläge inkonstant zusammengesetzt; doch war das Verhältniss von Fe zu P_2O_5 immer wie 3:1 (vergl. auch Jenzsch, P. A. **98**. 629 und Wittstein, P. A. **97**. 158).

$Fe_2(PO_4)_2 + 5H_2O$ entsteht als Niederschlag, wenn man Ferroammoniumsulfat mit Ammoniumphosphat fällt, H_2SO_4 bis eben zur vollständigen Lsg. zufügt und durch mehrere Tage O zutreten lässt. Wird statt H_2SO_4 zur Lsg. des Phosphatniederschlages HFl verwendet, so erhält man durch seine freiwillige Oxydation der Flüss. theils hellgraue Flitter, theils blaue Kryställchen von Vivianit (Cesaro. Ch. C. **1892**. I. 790).

Tertiäres Ferriorthophosphat $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ (bei 100°), $Fe_2(PO_4)_2 + 8H_2O$ (bei 50° getrocknet), fällt als gelblichweisser Niederschlag auf Zusatz von Na_2HPO_4 zu einer Ferrisalzlsg., auch bei Gegenwart von freier Essigsäure oder auf Zusatz von H_3PO_4 zu Ferriacetat, oder auf Zusatz von Na_2HPO_4 zu $FeSO_4$ bis zur beginnenden Trübung und Oxydation der Flüss. durch den O der Luft. Nach Millot (Bl. [2] **22**. 242) fällt ein Ueberschuss von Na_2HPO_4 aus Ferrisalzlsgn. das Salz $Fe_2(PO_4)_2 + 5H_2O$.

Nach Fresenius und Will (A. **50**. 379) enthält das aus essigsaurer Lsg. gefällte Ferriphosphat $2Fe_2O_3$ auf $3P_2O_5$. Vergl. dagegen Wackenroder und Ludwig (A. P. [2] **53**. 1) und Mohr (Fr. **2**. 250) und siehe auch Winkler (Jahrb. der prakt. Pharm. **5**. 337) und Struve (N. Petersb. Akad. Bl. **1**. 465). Erlenmeyer (A. **194**. 176) erhielt das Phosphat $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ als kryst. grauweisses Pulver, als er eine Lsg. von Fe in H_3PO_4 der freiwilligen Oxydation überliess. Verändert bei längerem Auswaschen ein wenig seine Zusammensetzung (Mohr. Fr. **2**. 250). Gibt an Kalilauge einen Theil der Phosphorsäure ab, ohne dass Fe in Lsg. geht, und wird dabei braun. Ein grosser Ueberschuss von Na_2CO_3 löst die Verbindung zum Theile, eine geringere Menge färbt sie nur braun. Bei Anwesenheit von Na_2HPO_4 wird Ferriphosphat von NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ gelöst, bei Abwesenheit nur gebräunt (Berzelius, P. A. **27**. 131). Lösl. in verd. Mineralsäuren, unter Reduktion in wässeriger SO_2 und in Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$, mit grüner Farbe in Weinsäure und Citronensäure, sowie deren Ammoniumsalzen (Heidenreich, Ch. N. **4**. 158; Millot), unlösl. in verd. H_3PO_4 und in Essigsäure. Von H_2O, welches etwas mehr als 1 Vol. CO_2 enthält, benöthigt Ferriphosphat 12500 Thle. zur Lsg. Ueber die zer-

setzende Einwirkung von H_2O, Salzlsgn. und Huminsubstanz siehe bei Lachowics (M. 1892. 357), Senft (Gestein- und Bodenkunde. 1877. S. 329), de Luna (Heiden, Lehrb. d. Düngmittel. 2. Aufl. S. 494), Koslitscheff (B. 1880. 2402).

Sekundäres Ferriphosphat vermochten Erlenmeyer und Heinrich (A. 194. 176) nicht darzustellen, wohl aber eine Anzahl von

Sekundär-tertiären Ferriorthophosphaten oder Di-Tri-Ferriphosphaten verschiedener Zusammensetzung:

$(Fe_2)_4(PO_4)_2(HPO_4)_9$ wurde als weisser Niederschlag durch Zusatz von Alk. zu einer filtr. Lsg. von Eisenhydroxyd in 48%iger H_3PO_4 mit je 1 Mol. Fe_2O_3 auf 14 Mol. H_2PO_4 gewonnen.

$(Fe_2)_4(PO_4)_4(HPO_4)_6$ entsteht bei längerem Kochen jener Flüss., die von dem beim Eingiessen der Lsg. von Eisenhydroxyd in H_3PO_4 (1:14) in heisses H_2O entstandenen Niederschlage abfiltr. wird.

$(Fe_2)_3(PO)_4(HPO_4)_3$ entsteht beim Eingiessen der Lsg. von Eisenhydroxyd in H_3PO_4 (1:14) in kaltes H_2O als graugelblicher Niederschlag.

$(Fe_2)_4(PO_4)_6(HPO_4)_3$ entsteht aus derselben Lsg. von Eisenhydroxyd in H_3PO_4 durch Eingiessen in heisses H_2O.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass in diesen zwischen sekundärem und tertiärem Ferriorthophosphat stehenden Körpern blosse Gemenge vorliegen. Alle beschriebenen sauren Ferriphosphate zerfallen, längere Zeit mit H_2O gekocht, in tertiäres Salz und H_3PO_4.

Primär-sekundäres Ferriphosphat, Mono-Di-Ferriphosphat $Fe_2O_3 . (P_2O_5)_2 . 8H_2O = (H_2PO_4)_2Fe_2(HPO_4)_2 + 5H_2O$ ist jene kryst. Ausscheidung von dunklerer Rosafarbe, die sich beim Zerfliessen des primären Ferriphosphats an feuchter Luft neben H_3PO_4 bildet (Erlenmeyer und Heinrich). Entsteht auch nach Winkler (Repert. 38. 197) bei einjährigem Stehen einer Lsg. von tertiärem Ferriphosphat in wässeriger H_3PO_4. Intensiv rosafarbige, kurze quadratische Prismen, luftbeständig, wird von kaltem H_2O nicht angegriffen, von siedendem in tertiäres Ferriphosphat und H_3PO_4 zerlegt (Erlenmeyer und Heinrich).

Primäres Ferriphosphat $Fe_2(H_2PO_4)_6$. Man löst frischgefälltes Eisenhydroxyd in 48%iger H_3PO_4, bis sich ein weisser Niederschlag auszuscheiden beginnt, filtr. und dampft auf dem Wasserbade ein, bis sich eine reichliche kryst. Ausscheidung gebildet hat. Diese wird vermittelst Ae. von der freien H_3PO_4 befreit und über H_2SO_4 getrocknet. So dargestellt ein rosarothes Krystallmehl, aus mikroskopischen rhombischen Täfelchen bestehend. Zerfliesst in feuchter Luft unter Bildung eines dunkler rosa gefärbten kryst. Körpers (siehe oben) und einer kaum gefärbten Mutterlauge (Erlenmeyer und Heinrich).

Primäres Ferriorthophosphat von der Zusammensetzung $Fe_2(H_2PO_4)_6$ erhielten auch Hautefeuille und Margottet (C. r. 106. 135) in Form hellröthlicher, rhombischer Tafeln beim Erhitzen der Lsgn. von Eisenoxyd in Phosphorsäuretrihydrat auf 100°. Erhitzten sie auf 150 bis 200°, so resultirten schwach röthliche, rektanguläre Blättchen von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 3P_2O_5 + 4H_2O$, das ist entweder $Fe_2(H_2PO_4)_2(H_2P_2O_7)_2$ oder $Fe_2(H_2PO_4)_3(H_2P_2O_7)PO_3$ oder $Fe_2(H_2PO_4)_2(PO_3)_2$. Bei 200 bis 250° entstanden rhombische Blättchen des Salzes $Fe_2O_3 . 3P_2O_5$, demnach Ferrimetaphosphat. Bei 250° bis zur beginnenden Rothglut wurde das Metaphosphat in triklinen, bei Rothglut in monoklinen Krystallen erhalten.

Bezüglich saurer Ferriphosphate siehe auch bei Rammelsberg und bei Stoklasa (Ch. C. **1891**. II. 767).

Basische Ferriphosphate von nicht konstanter Zusammensetzung finden sich als Bestandtheil des Limonits, Grüneisensteins, Delvauxits und Karphosiderits und entstehen auch durch Einwirkung von Kalilauge oder NH_3 auf tertiäres Ferriorthophosphat, als rothbraune Pulver.

$\mathbf{3Fe_2O_3.2P_2O_5 + 16H_2O}$ (Rammelsberg) $+ 8H_2O$ (Millot, C. r. **82**. 89) oder $2Fe_2O_3.P_2O_5 + xH_2O$ (Wittstein) entsteht, wenn man die Lsg. des tertiären Ferriphosphats in HCl mit überschüssigem NH_3 fällt. Unlösl. in Ammoniumcitrat, lösl. in Ammoniumoxalat. In HCl gelöst und mit nicht überschüssigem NH_3 gefällt, geht dieses basische Phosphat in das noch basischere $2Fe_2O_3.P_2O_5 + 4H_2O$ über (Millot). An Kalilauge geben tertiäres Ferriphosphat und die genannten basischen Salze um so mehr H_3PO_4 ab, je konzentrirter die Kalilauge ist (Rammelsberg), an schmelzende Alkalien und deren Karbonate wird die ganze H_3PO_4 abgegeben.

Ferropyrophosphat, weisser, amorpher, an der Luft rasch grün, dann braun werdender Niederschlag aus $FeSO_4$ durch $Na_4P_2O_7$. Soll sich beim Kochen seiner Lsg. in verd. H_2SO_4 in eine zweite, von dem normalen Salze durch Unlöslichkeit in Säuren unterschiedene Modifikation umwandeln (Schwarzenberg, A. **65**. 153). Entsteht nach Struve bei mässigem, nach Freese auch beim stärksten Glühen von tertiärem Ferriphosphat in H.

Natriumferropyrophosphat ist nur in Lsg. bekannt (Persoz, A. ch. [3] **20**. 315).

Ferripyrophosphat $Fe_4(P_2O_7)_3 + 9H_2O$ (bei 100° getrocknet), gelblichweisser Niederschlag aus Fe_2Cl_6 und $Na_4P_2O_7$, lösl. in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, in NH_3 und in stärkeren Säuren, unlösl. in NH_4Cl, Essigsäure und wässeriger SO_2, geht durch Kochen in verd. H_2SO_4 in weisse Flocken eines in Säuren unlösl. Pyrophosphats derselben Zusammensetzung über. Enthält die verd. Säure so viel Pyrophosphat gelöst, als sie überhaupt aufzunehmen vermag, so geht die Umwandlung schon bei 30 bis 40° vor sich (Gladstone, Soc. [2] **5**. 435).

Natriumferripyrophosphat $2Na_4P_2O_7.Fe_4(P_2O_7)_3 + 14H_2O$ (bei 100° getrocknet). Ferripyrophosphat wird mit weniger $Na_4P_2O_7$ als zur Lsg. nöthig, erh., filtr. und das Filtr. mit Alk. gefällt (Fleitmann und Henneberg, Ch. C. **1847**. 609). Farblos, wird aus seiner wässerigen Lsg. durch NaCl abgeschieden. H_2S färbt braun, ohne zu fällen, $(NH_4)_2S$ gibt anfangs eine grüne Färbung, allmählich einen Niederschlag, der sich in H_2O mit grünbrauner Farbe löst. Durch NH_3 werden selbst sehr verd. Lsgn. des Doppelsalzes röthlich gefärbt. (Siehe auch Persoz l. c.; Riekher, J. **1865**. 263; Gladstone, Soc. [2] **5**. 435; Mick, J. **1865**. 263.

$\mathbf{Na_2Fe_2(P_2O_7)_2}$ entsteht durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit Fe_2O_3, kryst. (Jörgensen, J. pr. [2] **16**. 342).

Ferrimetaphosphat $Fe_2(PO_3)_6$. Fe_2Cl_6 wird in wässeriger Lsg. mit einem Ueberschusse von H_3PO_4 eingedampft und der Rückstand allmählich bis auf 316° erh. Weisses Pulver, lösl. in konz. H_2SO_4, unlösl. in H_2O und verd. Säuren (Madrell, Phil. Mag. [3] **30**. 322; J. **1847** und **1848**. 356; vergl. A. **61**. 59); von Hautefeuille und Margottet (C. r. **96**. 849, 1142) in durchsichtigen, schwach grüngelben, langen ortho-

rhombischen Prismen beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Metaphosphorsäure bei Gegenwart von etwas Silbermetaphosphat erhalten. Ueber ein anderes von Hautefeuille dargestelltes Ferrimetaphosphat siehe III. S. 349.

Argentoferrimetaphosphat $4AgPO_3.Fe_2(PO_3)_6$ erhielten Hautefeuille und Margottet (C. r. **87**. 748) durch Schmelzen von Eisenoxyd, Metaphosphorsäure und Silbermetaphosphat in passendem Mengenverhältnisse in schönen rhombischen, stark lichtbrechenden, leicht röthlich gefärbten Kryst.

Ferrichlorid-Phosphorchlorid $Fe_2Cl_6.2PCl_5$. Fe_2Cl_6 verbindet sich direkt mit PCl_5 zu dieser braunen, leicht schmelzbaren und schwer flüchtigen Verbindung (Weber, J. pr. **76**. 410).

Ferripyrophosphaminat $Fe_2(P_2O_6NH_2)_2 + 2H_2O$ entsteht beim Kochen eines gelösten pyrophosphaminsauren Salzes mit Fe_2Cl_6 als ein nach dem Trocknen bei gewöhnlicher T. oder bei 100° hellederbrauner, hygroskopischer Niederschlag, unlösl. in verd. Säuren, lösl. in konz. H_2SO_4, llösl. in NH_3. Wird beim Erhitzen auf 330° dunkelbraun, indem NH_3 und ein weisses kryst. Sublimat entstehen (Gladstone, J. **1850**. 284; Gladstone und Holmer, J. **1864**. 149). Ist nach Gladstone vielleicht identisch mit dem Ferrophosphaminat von Schiff (J. **1857**. 103), wogegen indess einige Beobachtungen Schiff's sprechen.

Ammoniumferripyrophosphaminat soll in der rothen Flüss. enthalten sein, die durch Lösen von Ferripyrophosphaminat in NH_3 entsteht (Gladstone, Schiff).

Ferropyrophosphotriaminat $Fe(P_2O_4N_3H_6)_2$ aus der freien Säure und $FeSO_4$ erhalten. Graugelb, in verd. Säuren unlösl. (Gladstone, J. **1866**. 149).

Eisen und Arsen.

Eisenarsenide finden sich in der Natur als Arsenikalkies oder Arsenikeisen und zwar von der beiläufigen Zusammensetzung $FeAs_2$ — Löllingit — bis Fe_4As_6 — Leukopyrit.

Fe_2As_2 bleibt als weisse, sehr spröde, metallische Masse zurück, wenn 56 Thle. Eisenfeile mit 108 Thln. As bei Luftabschluss geglüht werden (Bergmann, Gehlen).

Fe_4As_2 erhielt Berthier (A. ch. **62**. 113; J. pr. **10**. 13), als er Arsenopyrit, $Fe_2As_2S_2$, mit wenig Borax im Kohletiegel schmolz und den kryst. Rückstand $FeS.Fe_4As_2$ so lange mit starker HCl digerirte, als noch H_2S entwich.

Bei weiterem Kochen mit der Säure blieb FeAs als durch HCl nicht weiter veränderlicher Rückstand.

Ferroarsenit grünlichweisser, an der Luft gelblich werdender Niederschlag aus $FeSO_4$ und Alkaliarsenit. Unlösl. in Ammoniumsalzen, lösl. mit grüngelber Farbe in NH_3 (Wittstein).

Basisches Ferriarsenit $4Fe_2O_3.As_2O_3 + 5H_2O$ ist der dem gefällten Eisenhydroxyd ähnliche Körper, welcher durch Schütteln von wässeriger

Arsenigsäure mit gefälltem Eisenhydroxyd oder durch Zusatz der freien Säure oder eines Alkaliarsenits zu Ferriacetat erhalten wird. Nach dem Trocknen schwarz, gibt ein ockergelbes Pulver, unlösl. in Essigsäure, lösl. in Mineralsäuren unter Abscheidung von As_2O_3. Verliert das As_2O_3 beim Glühen nicht vollständig. Durch eine Menge Eisenhydroxyd, welche 10 bis 12 Thln. trockenen Oxyds entspricht, wird 1 Thl. As_2O_3 seiner wässerigen Lsg. entzogen (Bunsen und Berthold, Das Eisenoxydhydrat, Göttingen 1834). Nach Guibourt (J. chim. méd. **15**. 306; Br. Arch. N. F. **23**. 69) ist hierzu mehr als 6,67 und weniger als 10 Thle. Fe_2O_3 in Form des Hydroxyds nöthig. Die Gegenwart von lösl. starken Basen, sowie Ammoniumkarbonat, -Sulfat, -Chlorid hindert die Entziehung des As_2O_3 durch Eisenhydroxyd nicht (Fehling, A. P. [2] **74**. 87).

$2Fe_2O_3.3As_2O_3 + 7H_2O$, wird durch Fällung einer neutralen Ferrisulfatlsg. mittelst Natriumarsenit als gelber Niederschlag erhalten, der trocken eine harte, rubinrothe Masse bildet und sich in NaOH mit dunkelrother Farbe löst (Guibourt, l. c.).

Tertiäres Ferroarseniat findet sich natürlich als Symplesit. $Fe_3(AsO_4)_2 + 6H_2O$ entsteht als weisser Niederschlag durch Fällung von Ferrosulfit mit Ammoniumarseniat (Chenevix) oder von $FeSO_4$ durch Na_2HAsO_4 nach: $4FeSO_4 + 4Na_2HAsO_4 = Fe_3(AsO_4)_2 + 4Na_2SO_4 + Fe(H_2AsO_4)_2$ (Wittstein, J. **1866**. 243). Unlösl. in Ammoniumsalzlsgn., wlösl. in wässerigem NH_3 zu einer Flüss., welche an der Luft grün wird. Oxydirt sich während des Trocknens an der Luft.

Primäres Ferroarseniat soll sich nach vorstehender Gleichung (Wittstein) und neben schwarzen Nadeln von As beim Auflösen von Fe in wässeriger Arsensäure bei Luftabschluss in Form kugelförmig gruppirter asbestartiger Fäden bilden (Fischer, P. A. **9**. 262).

Ferroferriarseniat, $6FeO.3Fe_2O_3.As_2O_5 + 32H_2O$ (lufttrocken), entsteht durch freiwillige Oxydation von feuchtem tertiärem Ferroarseniat an der Luft. Grasgrüne Masse, verliert bei 100° den grösseren Theil seines H_2O und wird graugrün. Verliert beim Glühen nur sein H_2O, aber kein As_2O_5. In HCl zu einer goldgelben Flüss. leicht lösl. (Wittstein, J. **1866**. 243).

Tertiäres Ferriarseniat $Fe_2(A_3O_4)_2 + 4H_2O$ findet sich natürlich als Skorodit in rhombischen Krystallen; wurde in dieser Form von Verneuil und Bourgeois (Bl. [2] **23**. 151) durch Erhitzen von Fe mit 50%iger Lsg. von H_3AsO_4 im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° erhalten. $Fe_2(AsO_4)_2 + 8H_2O$ scheidet sich nach Wittstein (J. **1866**. 243) aus der Lsg. des $Fe(H_2AsO_4)_2$ bei Luftzutritt als gelblichweisser Niederschlag aus (Wittstein).

Saures Ferriarseniat $Fe_2O_3.3As_2O_5 + 12H_2O$ (?) ist der weisse Niederschlag, der aus Fe_2Cl_6 durch Na_2HAsO_4 oder KH_2AsO_4 gefällt wird. Verliert erh. sein H_2O, wird dabei roth, verglimmt bei höherer T. und ist nachher mehr gelblich (Berzelius). NH_3 löst die Verbindung, besonders leicht in noch feuchtem Zustande, zu einer gelben (Döbereiner, Schw. **26**. 271; Wittstein, Repert. **63**. 329) oder einer rothen (Berzelius, Schw. **32**. 162) Flüss., welche nach dem Verdunsten gummiartiges, rubinrothes, basisches Ammoniumferriarseniat hinterlässt. Das saure Ferriarseniat ist unlösl. in H_2O, Essigsäure und Ammoniumsalzlsgn.

Basische Ferriarseniate. $2Fe_2O_3.As_2O_5 + 12H_2O$ findet sich natürlich als weisser Eisensinter. Entsteht nach Berzelius durch Oxydation von tertiärem Ferroarseniat. welches er für das zweidrittel gesättigte Salz hielt, mit HNO_3 und Fällen mit NH_3 (?). — Das tertiäre Ferriarseniat geht beim Glühen in $3Fe_2O_3.2As_2O_5$ über (Wittstein). — $16Fe_2O_3.As_2O_5 + 24H_2O$ entsteht, wenn man tertiäres saures oder basisches Ferriarseniat mit überschüssiger Kalilauge kocht (Berzelius). — $3Fe_2(AsO_4)_2 .Fe_2(OH)_6 + 12H_2O$ findet sich natürlich als Pharmakosiderit.

Tertiäres Ferrosulfarsenit aus Na_2HAsS_3 und Ferrosalzen als schwarzbrauner, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. Niederschlag. Oxydirt sich, an der Luft getrocknet, zu hydratischem Eisenoxyd und

Tertiärem Ferrisulfarsenit, welches auch als olivengrüner, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzer Farbe lösl. Niederschlag beim Zusammentreffen einer Ferrisalzlsg. mit einer solchen von Na_2HAsS_3 entsteht. Geschmolzen, eine durchscheinend gelbe Masse. Beide Sulfosalze hinterlassen nach dem Glühen arsenfreies FeS (Berzelius).

Tertiäres Ferrosulfarseniat aus einem Ferrosalze und Na_2HAsS_4 oder Na_3AsS_4. Im Ueberschusse des Fällungsmittels schwarzbraun lösl. Oxydirt sich an der Luft zu Eisenhydroxyd und

Tertiärem Ferrisulfarseniat. Dieses wird auch als schmutziggrüngrauer, an der Luft unveränderlicher Niederschlag aus einem Ferrisalze und Na_2HAsS_4 oder Na_3AsS_4 erhalten. Lösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzbrauner Farbe (Berzelius).

$Fe_2As_2S_2$ findet sich natürlich als Arsenopyrit.

Eisen und Antimon.

Antimoneisen und **Antimoneisenkalium** siehe bei den Eisenlegirungen.

Ferroantimoniat, weisses Pulver, aus einem lösl. Ferrosalze und einem lösl. Antimoniat erhalten, in H_2O wlösl., wird beim Glühen roth (Berzelius).

Ferroantimonit, ähnlich dem vorhergehenden (Berzelius).

Ferriantimoniat, hellgelber Niederschlag (Berzelius).

Ferrosulfoantimoniat (?), schwarzer, leicht oxydabler Niederschlag aus $FeSO_4$ und Schlippe'schem Salze (Rammelsberg, O. A. 52. 234).

Ferrisulfoantimoniat (?), ähnlich dem vorhergehenden, entsteht analog, aber nur bei nicht überschüssigem Ferrisalze. Anderenfalls enthält der Niederschlag nur Sb_2S_5 und S, das Filtrat Ferrosalz (Rammelsberg).

Eisen und Kohlenstoff.

Kohlenstoffeisen. Fe verbindet sich direkt mit C bei höherer T., von der Rothglut an bis über die Schmelz-T. des Metalls, gleichgültig in welcher der drei Modifikationen der C sich befindet (Morveau und Clouet, Scher. J. 4. 170; Gilb. 3. 65; Mackenzie,

Scher. J. 5. 366; Marguerite, C. r. 59. 139). Die Kohlungs-T. liegt für Diamant bei 1160°, für reine Zuckerkohle bei 1400° (Hempel, B. 1885. 998). Fe nimmt in Berührung mit C-Verbindungen in der Glühhitze und bei höherer T. C aus diesen auf; so aus CO_2, wobei ein Theil des Fe oxydirt wird (Stammer, P. A. 82. 126) und aus Kohlenwasserstoffen (Mackintosh, J. pr. 2. 233; Colquhoun, Ann. of Phil. N. F. 1826, Juli 1; Sept. 192). C-reiches Fe gibt bei hoher T. mit C-armem in Berührung an dieses C ab (Degen, A. 29. 261; Gaultier, J. Pharm. 13. 18). Beim Glühen von C-armem Fe, Schmiedeeisen, Stabeisen, in Kohlepulver, wie es bei der Herstellung des Cementstahles vorgenommen wird, nimmt daher nicht bloss die äusserste Schichte C auf, sondern es findet eine Wanderung desselben gegen Innen statt. In CO geglüht, nimmt reines Fe keinen C auf (Leplay und Laurent, A. ch. 65. 403, 417; Gruner, C. r. 73. 28). Wenn dies den Beobachtungen von Clouet, Stammer und Marguerite (C. r. 59. 85) zufolge dennoch geschieht, so ist dies durch einen Oxydgehalt des Fe bedingt, denn bei 300 bis 400° scheidet oxydhaltiges Fe aus dem CO bedeutende Mengen von pulveriger, Fe enthaltender Kohle aus (Lowthian, Bell und Gruner).

FeC_4, dunkelgrau, schmelzbar, von breitblättriger Struktur, im Mörser pulverisirbar, ist das C-reichste Eisencarbid, welches sich direkt aus Fe und C bildet. Entsteht durch wiederholtes Schmelzen von Fe mit überschüssigem Kohlepulver (Faraday und Stodart, Gilb. 66. 183). Spiegeleisen besteht mitunter nur aus diesem Eisenkarburet (Karsten, J. pr. 40. 229).

Fe_3C_2 findet sich oft im grauen Roheisen in Form gestrickter Octaëder, weniger spröde, weniger hart, weniger leicht schmelzbar als F_4C (Gurlt, J. 1856. 781; vergl. Tunner, Polyt. Centralbl. 1861. 1227).

FeC_3 kommt nach Müller (Eisen und Stahl. 8. 291; Ch. C. 1888. 822) in allen Sorten schmiedbaren Fe vor und hinterbleibt nach Einwirkung von 10%iger H_2SO_4 auf Fe bei Luftabschluss als Rückstand.

Die Existenz anderer Eisenkarburete als chemischer Individuen — und nur diese allein sind hier berücksichtigt — ist zweifelhaft oder widerlegt.

C-haltiges Fe, welches jedoch auch S, P, Si, Mn und kleinere Mengen anderer Metalle in von Fall zu Fall wechselnden Verhältnissen enthält, erhält man bei der

Verhüttung der Eisenerze durch den Hohofenprozess als Roheisen, aus welchem C-ärmere Eisensorten: Stahl und Stabeisen oder Schmiedeeisen erhalten werden.

Zur unmittelbaren hüttenmässigen Verarbeitung auf Fe sind nur jene Eisenerze geeignet, welche eine grössere Menge Fe im oxydischen Zustande enthalten: Magneteisenstein Fe_3O_4, Rotheisenstein Fe_2O_3, Brauneisenstein $2Fe_2O_3.3H_2O$, Spatheisenstein $FeCO_3$, Thoneisenstein, d. i. derber oder erdiger, mit Thon, Mergel und Sand verunreinigter Spatheisenstein, und Kohleneisenstein, d. i. mehr als 10% C enthaltender Spatheisenstein. Schwefelkies wird nur in Form der Kiesabbrände, welche die Schwefelsäurefabriken liefern, verhüttet. Arsenkies ist wegen der schädlichen Wirkungen eines selbst geringen Rückhaltes von As auf das Fe nicht verwendbar.

Die gepochten Erze lässt man entweder abwittern, theils um eine Lockerung durch die Wirkung der Atmosphärilien herbeizuführen, namentlich durch das gefrierende H_2O, theils um etwa vorhandene Sulfide in Sulfate überzuführen oder, was zumeist geschieht, man röstet sie entweder mit Brennmaterial geschichtet in Haufen oder in Schachtöfen. FeO- und S-haltige Erze werden der oxydirenden Röstung unterworfen, indem man sie in Schachtöfen der Luft und der Flamme des Brennmaterials aussetzt.

Die weitere Verarbeitung geschieht jetzt ausschliesslich in den Hohöfen, die einen rationellen kontinuirlichen Betrieb ermöglichen. Die ersten Hohöfen scheinen im 15. Jahrhundert am Niederrhein benutzt worden zu sein. Sie wurden lange Zeit nur mit Holzkohle, später auch mit Koaks betrieben. In der gewöhnlichen Form ist der Hohofen 7 bis 20 m hoch, meist wegen der bequemeren Zuführung der Beschickung an einem Abhange erbaut. Sein Innenraum hat die Form eines Schachtes von kreisförmigem Querschnitte, gegen die obere Oeffnung, die Gicht, sich zusammenziehend, nach unten sich erweiternd und durch einen engeren Kanal, das Gestell, in den Herd, den Sammelraum für das flüss. Fe und die dasselbe überdeckende Schlacke, einmündend. Der weiteste Theil ist der Kohlensack, die Strecke zwischen diesem und dem Gestelle die Rast. Der eigentliche Ofen, der Kernschacht, ist aus besonders feuerfestem Material erbaut, und von gewöhnlichem Steinmauerwerk, dem Rauhschachte, umgeben, welches behufs leichterer Austrocknung vor Beginn des Betriebes von vertikalen, ins Gichtplateau ausmündenden Kanälen durchzogen ist. Die heissen Hohofengase, welche ca. 25 % CO, 3 bis 4 % CH_4, 1 bis 3 % H, ca. 8 % CO_2 und im Uebrigen N enthalten, lässt man nicht durch die Gicht frei abströmen, sondern zwingt sie mittelst passender Gichtverschlüsse durch Röhrenleitungen in einen Siemens'schen Regenerator zu treten, wo sie verbrannt werden, um den Winderhitzer zu erwärmen. Dieser dient dazu, die oberhalb des Herdes in den Hohofen eintretende Gebläseluft, den Wind, auf 350 bis 700° zu erh. Die konischen Mundstücke der Windleitungsröhren, die Düsen, liegen in gusseisernen Kegelstutzen, den Formen. Der Herd besteht aus feuerfesten Steinen und ist nach der Arbeitsöffnung hin durch den Wallstein begrenzt, welcher auf einer Seite das nur zum Ablassen des geschmolzenen Fe zu öffnende Stichloch frei lässt. Die vordere Begrenzung des Herdes wird durch den Tümpel vervollständigt. Zwischen Tümpel und Wallstein bleibt eine spaltartige Oeffnung zum Abflusse der Schlacke frei.

Der neue Ofen wird vermittelst eines kleinen Feuers vorgewärmt, dieses wird sehr allmählich verstärkt und endlich wird der Ofen von der Gicht her regelmässig mit abwechselnden Lagen von Brennmaterial, Erz und Zuschlag beschickt. Die Zuschläge müssen der Natur der Gangart der Erze derart angepasst sein, dass sie mit dieser eine Schlacke von der richtigen Schmelzbarkeit liefern. Kalkreiche Gangart erfordert Kieselsäure oder thonreiche Zuschläge und umgekehrt. Als Flussmittel wird oft auch Flussspath verwendet. Das Schmelzen der Schlacke soll erfolgen, nachdem die Eisenoxyde in der Reduktionszone des Ofens bei 600 bis 900° zu C-armem, schwammigem Eisen umgewandelt und in der Kohlungszone bei 1000 bis 1400° mit C gesättigt worden sind und sollen das Metall, indem sie es umhüllen, vor Oxydation

schützen. Das Schmelzen der Schlacke und des gekohlten Fe findet innerhalb des Gestells, in der Schmelzzone statt. Die Kohlungszone liegt unterhalb des Kohlensackes. Schwer reduzirbare Fe-Erze erfordern, damit nicht Fe unnöthigerweise verschlackt werde, strenger flüssige Schlacke, als leicht reduzirbare. Vom richtigen Verhältnisse zwischen Brennmaterial, Erz, Zuschlag, Windmenge und Wind-T. hängt es ab, ob sich Gargang, d. i. normaler Betrieb bei möglichst geringem Materialverbrauche, Roheisen von gewünschten Eigenschaften liefernd, einstellt. Bei Rohgang, welcher durch T.-Erniedrigung, unpassende Windmenge, unrichtige Beschickung eintritt, werden grössere Mengen von Fe verschlackt; bei Ueberhitzung tritt übergarer Gang ein, welcher grösseren Brennmaterialverbrauch bedingt und ein sehr C-reiches Fe liefert. In dem Maasse, als sich genügend viel flüssiges Metall und Schlacke im Herde ansammeln, fliesst die letztere über den Wallstein und die sich an diesen anschliessende Schlackentrift in die Schlackenwagen, während das Fe abgestochen und in die Gussformen abgeleitet wird.

Die Schmelzkampagne eines Ofens kann bis zu 20 Jahren und darüber betragen.

Im Hohofen findet die Reduktion der Eisenoxyde wesentlich nur durch jenes CO statt, welches durch die Wechselwirkung von CO_2 und C gebildet wird. Das CO_2, welches in der untersten Zone durch vollständige Verbrennung der Kohle gebildet wird, wird durch die abwechselnden Lagen von glühender Kohle und Erz alternirend zu CO reduzirt und wieder regenerirt, bis es in Zonen gelangt, in welchen die T. nicht mehr genügend hoch ist, um diese Umwandlungen zu ermöglichen. In der Reduktionszone entsteht aus den Erzen schwer schmelzbares, daher schwammiges, C-armes Fe, welches in dem Maasse, als die unterhalb liegenden Kohlen-, Erz- und Zuschlagsschichten abbrennen, bezw. niederschmelzen, nach abwärts sich bewegt und so nach einander die Kohlungszone und die Schmelzzone passirt. Schon in der Reduktionszone nimmt das Fe S aus den Erzen auf, in der Kohlungszone ausser C auch aus den Phosphaten der Erze und des Zuschlages stammenden P und in der Schmelzzone noch dazu Si, Mn, Al.

Die einzelnen, durch die geschilderten chemischen und mechanischen Prozesse charakterisirten Zonen sind nicht scharf von einander geschieden. Die Kohlung des Fe wird theils durch die feste Kohle des Brennmaterials, theils durch jenen fein vertheilten C bewirkt, der nach Cailletet (C. r. 62. 891) durch die Dissociation des CO_2 in den heissesten Zonen des Hohofens entsteht, theils endlich durch die Dämpfe der Alkalicyanide, die sich auf Kosten einerseits des Alkaligehaltes der Zuschläge und der Gangart, andererseits auf Kosten des atmosphärischen N und des C des Brennmaterials bilden. Neben dem Hauptprozesse spielen sich im Hohofen eine grosse Zahl von sekundären Reaktionen ab, die zur Bildung der in den Hohöfen anzutreffenden krystallisirten Ansätze, der Ofenbrüche, führen. Die Ofenbrüche bestehen aus Graphit, S, Sulfiden, Oxyden, Silikaten, Karbonaten, Cyaniden u. s. w. und enthalten nicht selten auch in der Natur vorkommende Mineralien.

Man unterscheidet neben weissem auch graues Roheisen. Nur das letztere ist eigentliches Gusseisen. Es enthält neben an Fe gebundenem C auch Graphit, während das weisse Roheisen nur gebun-

denen C enthält. Löst man Roheisen in HCl, so entweicht der C, soweit er chemisch gebunden war, in Form flüchtiger, übelriechender Kohlenwasserstoffe, während der C, soweit er als Graphit im Fe eingeschlossen war, als unlösl. Rückstand mit den bekannten Eigenschaften des Graphits zurückbleibt. Mn-haltiges weisses Roheisen mit 3,5 bis 6 % gebundenem C, arm an S und Si, von grossblättrigem krystallinischem Gefüge, silberweissem Glanze, sehr hart und spröde, wird als Spiegeleisen bezeichnet. Es dient hauptsächlich zur Bereitung des Stahls und geht daher auch unter dem Namen Rohstahleisen. Es wird aus Mn-reichen Erzen mit kalkreicher Beschickung erblasen. Spiegeleisen von sehr hohem Mn-Gehalt wird wegen seiner Verwendung bei der Stahlgewinnung von einigen Werken als Ferromangan erzeugt und in den Handel gebracht. Das Mn scheint die Fähigkeit des Fe, C zu binden, zu erhöhen. Zur Darstellung des Schmiedeeisens dient das Weissstrahleisen. Dies ist blasig (luckig), enthält weniger Mn und C als das Spiegeleisen und entsteht bei einer T., die zur vollständigen Kohlung nicht hoch genug ist. Es ist schwerflüssiger als Spiegeleisen und wird auch als blumige oder luckige Flossen bezeichnet. Das zur Darstellung ordinärer Walzeisensorten verwendete gewöhnliche weisse Roheisen erreicht weder den Mn-, noch den C-Gehalt des Spiegeleisens und weist überdies mehr P auf. Hier ist es namentlich der P- und S-Gehalt der Erze, welcher die vollständige Kohlung hindert. Es schmilzt teigig. Durch seinen Graphitgehalt nähert sich das Weisseisen vom Rohgang bereits dem grauen Roheisen. Es schmilzt sehr zähe. Wird zur Darstellung von ordinärem Puddeleisen verwendet. Den Uebergang zum grauen Roheisen bildet das halbirte Roheisen. Dies entsteht bei langsamer Abkühlung und bei einer die Kohlungs-T. nicht weit überschreitenden Schmelz-T. Durch plötzliche Abkühlung von grauem geschmolzenen Roheisen entsteht das abgeschreckte Weisseisen mit sehr fein vertheiltem Graphit neben gebundenem C, weiss, strahlig-krystallinisch. Gargängiges Gusseisen mit nicht sehr grossem Graphit- und Si-Gehalte, ziemlich hell, gleichmässig körnig, geeignet zur Giesserei, Schmiedeeisen- und Stahlgewinnung, wird aus reineren, schwer reduzirbaren Erzen bei heissem Wind erblasen. Bei Anwendung von kaltem Wind und reinem Brennmaterial gewinnt man eine hellgraue Eisensorte, die vorzügliches Schmiedeeisen liefert. S-haltige Erze liefern bei sehr heissem Wind das heissgare Roheisen von dunkler Farbe, ungleichem, grobem Korn, erst nach dem Umschmelzen als Gusseisen brauchbar. Unter denselben Bedingungen, aber bei kieselsäure- und thonerdereicher Beschickung entsteht das Silbereisen von hohem Si-Gehalte, heller Farbe, feinem Korn.

Weisses Roheisen schmilzt bei 1050 bis 1100° (Pouillet, C. r. 2; Gruner. A. min. [7] **4**. 224; D. **212**. 527), bei 1075° (Ledebur, P. A. [2] Bbl. 5. 650), graues Si-haltiges Roheisen bei 1200° (Gruner l. c.), bei 1100 bis 1200° (Pouillet l. c.), bei 1275° (Ledebur l. c.).

Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung von Proben der besprochenen Roheisensorten in Procenten:

Benennung der Sorte	Ort des Werkes	Fe	Mn	geb. C	Graphit	Si	S	P
Spiegeleisen	Siegen	88,56	5,75	5,04	—	0,41	0,08	—
„	Duisburg	76,03	18,70	4,77	—	0,09	0,01	0,28
„	Dannemore	92,906	1,99	4,81	—	0,18	—	0,12
Ferromangan	Prieger	19,14	72,72	7,15	—	0,87	0,02	0,07
„	Seraing	51,98	40,15	5,40	—	1,86	0,21	0,10
Weissstrahl	Neuberg	94,20	1,82	3,12	—	0,62	0,05	0,04
„	Durham	93,18	2,37	4,1	—	0,23	0,03	0,07
Kleinluckige Flossen	Eisenerz	96,19	0,45	3,01	—	0,26	0,01	0,07
Gewöhnliches Weisseisen vom Gargang	Luxemburg	94,87	0,22	2,10	—	0,91	0,08	1,82
„ „ „ „	Schwechat	93,71	2,67	2,83	—	0,52	0,09	0,18
Holzkohlengusseisen	Ilsenburg	93,69	1,42	0,53	3,77	0,43	0,15	Spur
Koaksgusseisen	Schottland	93,84	—	0,70	2,30	2,88	0,07	0,21
Frischroheisen	Cleveland	94,45	—	0,72	2,28	1,35	0,03	1,17
Bessemerroheisen	Lake Champlain	93,30	0,11	0,618	2,93	2,72	0,06	0,04
Heissgares Roheisen	Schottland	92,74	—	Spur	4,40	2,68	0,08	0,10
„ „	Hörde	92,61	1,40	1,28	3,01	1,56	0,01	0,13
Silbereisen	Clarence	88,89	0,77	0,79	2,59	5,13	0,17	1,12

Roheisen geht durch Entziehung von C in Stahl und weiterhin in Schmiedeeisen oder Stabeisen über. Stahl, in Bezug auf seinen C-Gehalt zwischen Roheisen und Schmiedeeisen stehend, kann demnach auch durch Kohlung aus letzterem gewonnen werden. Eine scharfe Grenze zwischen Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen lässt sich nicht aufstellen. Sinkt der C-Gehalt unter 2 %, so erlangt das Fe die Eigenschaft der Schmiedbarkeit, welche gleichzeitig mit der Schwerschmelzbarkeit, Knetbarkeit, Zähigkeit und Schweissbarkeit allmählich in dem Maasse wächst, als der Gehalt an C abnimmt; in demselben Verhältnisse nimmt die Fähigkeit, durch plötzliche Abkühlung gehärtet zu werden, welche den Stahl charakterisirt, ab.

Die früher üblichen primitiven Verhüttungsmethoden lieferten, da die in den angewandten Herden und Oefen erzielte T. wohl zur Reduktion der Erze, hingegen nicht zur Kohlung des entstandenen Fe hinreichten, Klumpen — Luppen, Stücke, Wölfe — von C-armem, also weichem und schmiedbarem Fe. Bei der Luppenfrischerei — die deutsche ohne, die spanisch-französische mit Gebläse — dienten zur Reduktion Herde und konnten nur leicht reduzirbare Erze verarbeitet werden. Für schwerer reduzirbare bediente man sich der Stück- oder Wolfsöfen, 2 bis 5 m hoher Schachtöfen, die den Uebergang zu den jetzigen Hohöfen bildeten, jedoch nicht wie diese kontinuirlich betrieben wurden.

Zur Ueberführung des Roheisens in Schmiedeeisen bedient man sich jetzt des Herdfrischens oder Flammofenfrischens (Puddelns). Bei grauem, auch bei Si-reichem Roheisen geht dem Herdfrischen das Feinen voraus. Im Feineisenfeuer wird das Roheisen bei aufgeblasenem Winde geschmolzen gehalten, bis ein Theil des Fe sich oxydirt und mit dem Si zu einem krystallinischen Ferrosilicate, der Rohschlacke vereinigt hat, und bis der im Roheisen vorhanden gewesene Graphit in die gebundene Form übergegangen ist. Bei der deutschen Frischschmiede oder Mehrmalschmelzerei wird das Feinen, hierauf das — nöthigenfalls wiederholte — Rohschmelzen und endlich das Garschmelzen in demselben Herde, und zwar das Feinen bei Gegenwart von Garschlacken früherer Operationen, ausgeführt. Die Garschlacke verbrennt Si, Mn, P, aber nicht den S zu den entsprechenden Säureanhydriden bezw. Oxyden, welche mit dem durch die Wirkung des Gebläses entstandenen Eisenoxyde eine Rohschlacke bildet. Die Garschlacke ist dickflüssig und Fe-reicher. Da auch das Fe in diesem Stadium der Arbeit teigig ist, bleiben Metall und Schlacke innig gemengt und wird der C auf Kosten des Eisenoxyds der letzteren verbrannt. Die Gare wird an dem glänzenden Leuchten des Metalls und an den weissen, vom Winde empor getriebenen Funken erkannt, während vor Eintritt der Gare nur röthliche oder bläuliche Funken entstehen. Bei der Wallonschmiede wird gefeintes Roheisen in demselben oder in verschiedenen Oefen zweimal niedergeschmolzen (Zweimalschmelzerei), während weisses Mn-reiches Weisseisen der Einmalschmelzerei unterworfen wird.

Das Puddeln, 1784 von Cort in die Technik eingeführt, erreichte ursprünglich die Gare durch Umrühren des auf einem Sandherde bis zur teigigen Konsistenz geschmolzenen gefeinten Roheisens bei Luftzutritt — Trockenpuddeln. Später wurde die Verbrennung des Si, P, Mn und C durch Niederschmelzen des Roheisens auf Garschlacke ein-

geleitet und die Entkohlung durch Umrühren, Puddeln, des bis zur Teigkonsistenz abgekühlten Metalls beendigt — Schlackenpuddeln, fettes Puddeln. Herdfrisch- wie Puddeleisen wird ausgehämmert, nachdem es zuvor in einem Flammofen mit Sandherd bis zur Weissglut erh. worden ist. Dabei fliesst im Fe eingeschlossene Schlacke zusammen mit frisch bei diesem Glühen aus Fe, O und Sand entstandener als Schweissofenschlacke ab. Der Rest der Schlacke wird aus dem glühenden Eisenklumpen durch den Hammer ausgequetscht.

S und mehr als 0,5 % Cu machen das Schmiedeeisen in der Hitze brüchig — rothbrüchig, P kaltbrüchig. Bei vollkommen schlackenfreiem Fe genügt hierzu ein Gehalt von 0,1 % P, während schlackenhaltiges Puddeleisen noch mit einem Gehalte von 0,4 % auf Schienen verarbeitet werden kann. Si macht das Fe mürbe oder faulbrüchig.

Der S. des Schmiedeeisens nähert sich dem des reinen Fe um so mehr, je weniger C es enthält.

Stahl kann durch weniger weitgehende Entkohlung des Roheisens als zur Bildung von Schmiedeeisen nöthig ist, im Puddelofen oder auf dem Frischherde gewonnen werden, er wurde früher auch direkt aus den Erzen erzeugt, man kann ihn aber auch durch Kohlung von Schmiedeeisen erhalten, indem man dieses in Form von Stäben in Chargen von 100 bis 200 Meterzentnern 6 bis 10 Tage in geschlossenen thönernen Kästen zwischen Holzkohlenpulver gebettet glüht — Cementstahl, Blasenstahl. Die Kohlung scheint beim Cementiren nur durch das Cyankalium bewirkt zu werden, welches aus dem Kaliumkarbonat, der Kohle und dem N der in den Cementirkästen eingeschlossenen Luft entsteht. Der brüchige Cementstahl wird durch Umschweissen oder Gärben in Gärbstahl, durch Umschmelzen in Gussstahl umgewandelt. Letzterer entsteht auch durch Umschmelzen von anderen Stahlsorten oder durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen mit Spiegeleisen.

Der Bessemerprozess, durch Bessemer 1856 eingeführt, ermöglicht eine rasche Umwandlung von Roheisen in Stahl mittelst eines durch das geschmolzene Metall hindurch gepressten Luftstromes. Diese Operation wird innerhalb eines eisernen, entsprechend konstruirten retortenartigen, mit Thon ausgefütterten Gefässes, der Bessemerbirne oder dem Konverter ausgeführt. Unter intensiver Wärmeentwickelung werden hierbei Si, Mn und ein Theil des Fe oxydirt und geht Graphit in gebundenen C über — erste Periode, charakterisirt durch spitze, orangegelbe, blaugestreifte und blaugesäumte Flamme an der Mündung des Konverters. Die eisenoxydhaltige Schlacke verbrennt unter lebhaftem Aufwallen der flüssigen Masse den C — Kochperiode mit stark leuchtender, stossweise flackernder Flamme und lebhaftem Funkensprühen. Nachdem die Flamme erloschen ist, wird der Wind abgestellt und behufs Reduktion des nun aus einem Theile des Fe gebildeten Eisenoxyds und zur Erzielung des gewünschten Gehaltes an C eine passende Menge flüssiges Spiegeleisen hinzugefügt; dann wird noch einige Sekunden behufs Mischung Luft durchgepresst und schliesslich der fertige Stahl ausgegossen. Der ganze Prozess dauert 20 bis 30 Minuten. Bei spektroskopischer Beobachtung der Flamme am Konverterhalse lässt sich das Ende der Entkohlung des Roheisens durch das Verschwinden gewisser dunkler Spectralstreifen und das Auftreten eines kontinuirlichen Spectrums erkennen. Wenn die Entkohlung gerade bis zur Bil-

dung von Stahl vorgeschritten ist, verschwinden im Spectrum die Linien des Mn.

P und S können durch den soeben skizzirten Bessemerprozess in seiner ursprünglichen Form nicht vollständig entfernt werden. Man verarbeitete daher nach diesem Verfahren nur P-freies Roheisen, bis Thomas und Gilchrist die Entphosphorung des Roheisens durch Anwendung eines basischen, d. i. CaO und MgO enthaltenden Futters im Konverter ermöglichten. Der P findet sich nach beendigter Operation in Form von basischen Calcium- und Magnesiumphosphaten — Thomasschlacke — vor. Diese Schlacke dient gemahlen als Düngmittel.

Nach einem ursprünglich von Reaumur angedeuteten (1722), von Uchatius (1858) ausgearbeiteten Verfahren wird die Entkohlung von Roheisen und Stahl durch Schmelzen von Weisseisen mit Spatheisenstein in Tiegeln bewerkstelligt. Martin (1884) setzt noch Schmiedeeisen hinzu und schmilzt unter Anwendung Siemens'scher Regeneratoröfen im Flammofen. Pernot hat die Fabrikation des Flammofengussstahls durch Einführung rotirender Oefen vervollkommnet.

Wootz' oder Damaststahl wird in Indien durch Erhitzen von Schmiedeeisen in kleinen Stücken mit Holz von Cassia auriculata in lutirten Tiegeln bis zum Schmelzen der äusseren und Teigigwerden der inneren Eisenschicht und wiederholtes Ausschmieden des erhaltenen Produktes gewonnen. Damaststahl ist ein inniges Gemenge von weichem Fe und Stahl. Er gibt mit Säuren auf seiner Oberfläche wellige und aderige Aetzfiguren. Unächter Damast wird durch Zusammenschweissen von weichem Eisen- und von Stahldraht unter Drehen und Winden hergestellt.

Gewöhnlicher Stahl schmilzt bei 1350 bis 1400° (Gruner, A. min. [7] 4. 224; D. 212. 527; Pouillet, C. r. 2), Gussstahl bei 1375° (Ledebur, P. A. [2] Bbl. 5. 650), also niedriger als Schmiedeeisen, und absorbirt dabei N, CO_2 und H, die er beim Erstarren wieder entlässt. Dies gibt Anlass zur Bildung blasiger Güsse. Starker Druck — hydraulischer nach Whitworth, durch flüss. CO_2 hervorgebracht nach Krupp — verhindert die Blasenbildung und soll auch dem Stahle grössere Gleichförmigkeit, Elastizität und Festigkeit verleihen. Der Stahl ist auf der Bruchfläche weissgrau, gleichmässig feinkörnig und nur nach wiederholtem Strecken muschelig. Geglüht und rasch abgekühlt, wird der Stahl sehr hart und um so spröder je härter, um so härter je rascher ihm die Wärme entzogen wird. Abschrecken in Hg härtet demnach am meisten und der Reihe nach weniger Abschrecken in Salzlösungen, H_2O, Fett, Seife. Der durch Abschrecken gehärtete Stahl wird durch abermaliges Erhitzen (Anlassen) um so weicher, je höher man ihn erh. Bestimmten Anlasstemperaturen entsprechen bestimmte Anlauffarben und konstante, für gewisse Zwecke geeignete Erweichungsgrade. Die folgende Zusammenstellung zeigt einige Beispiele.

220°	Blassgelb	Chirurgische Instrumente
230°	Strohgelb	Rasir- und Federmesser, Grabstichel
255°	Braun	Scheeren, Meissel
265°	Braun mit Purpurflecken	Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser
277°	Purpur	Tischmesser
288°	Hellblau	Säbelklingen, Uhrfedern
293°	Dunkelblau	Feine Sägen, Bohrer, Rappiere, Dolche
316°	Schwarzblau	Stichsägen, Handsägen.

Guter schmiedbarer, schweissbarer und schmelzbarer Stahl enthält 0,6 bis 1,5 % C. Härte und Feinkörnigkeit nehmen mit steigendem C-Gehalte bis zu einer gewissen Grenze zu. Si verringert die Schweissbarkeit, erhöht aber die Härte und Schmelzbarkeit. Mn hebt diese Wirkung in gewissem Grade auf. P erzeugt um so leichter Kaltbruch, je mehr C der Stahl enthält. Ein Gehalt an S wirkt bei Weitem nicht so schädlich, als beim Stabeisen.

Näheres über die Metallurgie des Fe ist zu finden in: Kerl, Grundr. d. allg. Hüttenkunde und Grundr. d. Eisenhüttenkunde (mit vielen Literaturnachweisen), Leipzig 1875; Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, Braunschweig 1864 bis 1877; Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten, Leipzig 1888; Wedding, Die Darstellung des schmiedbaren Eisens, nebst Ergänzungsband, Braunschweig 1875 und 1884; Wedding, Grundr. der Eisenhüttenkunde, Berlin 1880; Ledebur, Eisenhüttenkunde, Leipzig 1884; Kuppelwieser, Ber. über die Pariser Ausstellung, Wien 1879; Akerman, Einfluss von Si, P, S und Mn auf die Eigenschaften des Fe, aus dem Englischen von Ehrenwerth, Leoben 1877; Akerman, Rösten der Eisenerze, Leipzig 1880; Tholander, Untersuchungen über die Reduktion der Eisenerze, deutsch von Ehrenwerth, Wien 1873; v. Hauer, Die Hüttenwesenmaschinen, Leipzig 1876; Tunner, Stabeisen- und Stahlbereitung, Graz 1846; Wigand, Frischhüttenbetrieb, Berlin 1837; Ansiaux und Mason, Prakt. Handb. über d. Fabr. d. Puddeleisens u. Puddelstahls, Leipzig 1861; Boman, Das Bessemern in Schweden, deutsch von Tunner, 1864; v. Hingenau, Das Bessemern in Oesterreich, Wien 1865; Wedding, Das Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika, Berlin 1877; Kuppelwieser, Das Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Wien 1877; Tunner, Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Wien 1877; Tunner, Eisenhüttenwesen in Schweden, Freiberg 1853. — Die technische Literatur über Fe findet sich zusammengestellt in: Schubart, Repert. d. techn. Literatur, Berlin 1856 (umfassend 1823 bis 1853) und neue Folge, Berlin 1870 (umfassend 1854 bis 1868); Schotte, Repert. d. techn. Literatur, Leipzig 1869 bis 1870.

Eisenkarbonyl, Kohlenoxydeisen. Aus dem Oxalat bei etwas über 400° durch H reduzirtes Fe liefert bei 80° mit CO eine geringe Menge einer flüchtigen, die Flamme gelb färbenden Verbindung, welche durch ein auf 200 bis 350° erh. Glasrohr geleitet, in diesem einen Spiegel von Fe, bei höherer T. Flocken eines Gemenges von Fe mit ca. 79 % C abscheidet. Sie wird von konz. H_2SO_4 absorbirt, die Lsg. ist jedoch sehr leicht zersetzlich. Eine durch Auffangen der flüchtigen Substanz in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen erhaltene Lsg. wird durch Erhitzen auf 100° bei 500 mm Druck von mechanisch absorbirten CO befreit und liefert bei weiterem Erhitzen auf 180° (neben sehr wenig CO_2) eine neue Menge CO und gleichzeitig Fe, und zwar in einem Mengenverhältnisse, wie es durch die Formel $Fe(CO)_4$ erfordert wird (Mond und Quincke, Ch. N. **63**. 501). Nach Berthelot (C. r. **112**. 1343) wirkt CO auf Fe in seiner am leichtesten angreifbaren Form schon bei 45° ein und das mit dem Dampfe der Verbindung beladene Gas brennt mit leuchtender Flamme, die ein charakteristisches Spectrum zeigt.

Ueber Erscheinungen, welche auf die Bildung von Eisen- (und Ni-)Karbonyl in der metallurgischen Praxis hindeuten, siehe Garnier (C. r. **113**. 89).

Aus Eisenamalgam dargestelltes Fe scheint bei Dunkelrothglut CO zu absorbiren. Dabei ist Schwärzung durch abgeschiedenen C und Bildung von etwas CO_2 zu bemerken (Guntz, O. r. **114**. 115).

Eisenpentakarbonyl $Fe(CO)_5$. Man lässt feinvertheiltes Fe 24 Stunden bei gewöhnlicher T. in einer Atmosphäre von CO stehen und erh. dann auf 120°. 100 Thle. Fe liefern so 1 Thl. der Verbindung. Bernsteingelbe Flüss. vom Sied. 102,8°, SG. 1,4666, D. 6,5, erstarrt bei —21°, wird von HNO_3, Cl und Br zerstört, von verd. Säuren nicht angegriffen, von alkoholischen Alkalien zu rother sich an der Luft rasch zersetzender Flüss. gelöst (Mond und Langer, Ch. N. **64**. 294).

Eisenheptakarbonyl $Fe_2(CO)_7$ entsteht neben CO aus $Fe(CO)_5$ durch Einwirkung des Lichtes in goldfarbigen Kryst. In fast allen Lösungsmitteln unlösl., nicht unzersetzt flüchtig; zerfällt beim Erhitzen in Fe, CO und $Fe(CO)_5$. Verhält sich gegen Reagentien wie $Fe(CO)_5$ (Mond und Langer, Ch. N. **64**. 294).

Ferrokarbonat $FeCO_3$; MG. 115,73; enthält in 100 Thln. 62,07 FeO, 37,93 CO_2, findet sich natürlich als Spatheisenstein oder Eisenspath, rhomboëdrisch, hemiëdrisch, isomorph mit Kalkspath, meist in isomorpher Mischung mit $MnCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$ und durch Eisenhydroxyd gefärbt vorkommend. Ist auch im Thoneisenstein und Kohleneisenstein enthalten. Wurde von Sénarmont (C. r. **28**. 693) als grauweisses, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehendes Krystallpulver durch 36stündiges Erhitzen von Eisenvitriollsg. mit $NaHCO_3$ auf 150° und darüber, ferner aus $FeCl_2$ und $CaCO_3$ bei 200° gewonnen, und zwar um so weniger veränderlich und um so lichter, je höher die Darstellungs-T. An feuchter Luft oxydirt es sich sehr langsam zu hydratischem Eisenoxyd, durch KOH in höherer T. entsteht Fe_3O_4 und CO, durch Erhitzen bei Luftabschluss CO_2, CO und magnetisches, wenn ohne Zutritt von Luft erkaltet, pyrophorisches Fe_3O_4. Im Chlorstrome wird je nach der Menge des Cl in der Hitze entweder bloss CO_2, Fe_2O_3 und Fe_2Cl_6 oder neben dem letzteren auch $FeCl_2$ gebildet (Wöhler, A. **29**. 253). Wird durch NH_4Cl-Lsg. in der Wärme (Terreil, Bl. [2] **9**. 441) gelöst und von verd. Säuren schwer angegriffen.

Wasserhaltiges Ferrokarbonat $FeCO_3 + H_2O$ findet sich natürlich in weissen, amorphen Stücken, gegen O beständig, von Säuren schwer angreifbar (Massieu, J. **1864**. 861). Durch Fällen einer Ferrosalzlsg. mit Na_2CO_3, Auswaschen und Trocknen bei Luftausschluss als grünweisses oder weisses, schweres, an der Luft durch Oxydation zu hydratischem Fe_3O_4, weiterhin Fe_2O_3, sich anfangs dunkelgrün, dann braun färbendes Pulver darzustellen. Genauere Vorschriften zur Darstellung bei: Schmidt (Repert. **16**. 235; **41**. 279, 265; **61**. 210; **67**. 270), Klauer (A. **10**. 86), Bole (Berl. Jahrb. **33**. 1. 124), Fölk (Br. Arch. **38**. 149), Vallet (J. Pharm. **24**. 189), Wittstein (Buchn. Repert. **25**. 65), Buchholz und Döbereiner (A. P. [2] **43**. 8), Arcularius (A. P. [2] **35**. 36), Mohr (Comment. zur 6. Aufl. Pharmac. bor. 394). Mitunter bei der freiwilligen Oxydation an der Luft verglimmend. Im Allgemeinen leichter angreifbar als das H_2O-freie Salz, sonst sich wie dieses verhaltend.

Ferrobikarbonat, Ferrohydrokarbonat, ist nur in wässeriger Lsg. bekannt, wie sie erhalten wird, wenn man Fe oder $FeCO_3$ mit CO_2 enthaltendem H_2O unter gewöhnlichem oder stärkerem Druck in der Kälte zusammenbringt (Hauer, J. pr. **81**. 391; Wagner, Fr. 6. 167). Solche Lsgn. finden sich in der Natur als sogen. Stahlwässer. Sie scheiden an der Luft braunes Eisenhydroxyd unter Abgabe von CO_2 aus und werden durch H_2S nach Vauquelin (J. Pharm. **13**. 266) nur bei Luftzutritt nach mehreren Stunden und nur in dem Maasse schwarz gefällt, als sie durch Aufnahme von O und Entweichen von CO_2 zersetzt werden.

Ferrikarbonat $3Fe_2O_3.CO_2.6H_2O$ (?), aus verd. Lsgn. von Fe_2Cl_6 mit Na_2CO_3 kalt gefällt und kalt gewaschen, neben H_2SO_4 getrocknet; $3Fe_2O_3.CO_2.4H_2O$ (?), das vorige bei 100° getrocknet; $9Fe_2O_3.CO_2.12H_2O$ (?), aus verd. Lsg. von $Fe_2(NO_3)_6$ kaltgefällt (Wallace, J. **1868**. 71); $3Fe_2O_3.CO_2.8H_2O$ (?) aus Fe_2Cl_6 und Ammoniumkarbonat, lufttrocken; $3Fe_2O_3.CO_2.4H_2O$ (?), ebenso bei 100° getrocknet (Barrat, J. **1850**. 69); $Fe_2O_3.CO_2.xH_2O$ (?) aus Eisenkaliumalaun mit Na_2CO_3 kalt gefällt, nur scharf gepresst (Parkmann, J. **1862**. 49). Nach Soubeiran (A. ch. 44. 326) enthält das durch lang andauernde Einwirkung der Luft auf gefälltes Ferrokarbonat entstehende Produkt neben Fe_2O_3 und H_2O auch CO_2. Nach Gmelin (Handbuch **1875**. III. 321) enthält die aus Ferrinitrat durch K_2CO_3 erhaltene Fällung nach vollständigem Auswaschen mit kaltem H_2O nur Eisenhydroxyd und kein Ferrikarbonat.

Ferrosulfokarbonat, Schwefelkohlenstoffeisensulfür, entsteht nach Berzelius als weinrothes, allmählich nachdunkelndes Gemisch beim Zusammenbringen von Ferrosalzlsgn. mit einer Lsg. von $CaCS_3$, bei Ueberschuss von Ferrosalz als dunkler, bei 100° allen CS_2 abgebender Niederschlag (Löw, Pharm. Vierteljahrschr. **14**. 37).

Ferrisulfokarbonat, Schwefelkohlenstoffeisensulfid, dunkelrother Niederschlag, aus der Lsg. eines Ferrisalzes durch $CaCS_3$ gefällt; spaltet sich bei gelindem Erhitzen in CS_2 und einen Rückstand, der bei höherer T. in S und FeS zerfällt (Berzelius).

Ferrocyanid. Konnte bisher nicht dargestellt werden. $FeSO_4$ gibt mit KCN einen K-haltigen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (Fresenius, A. **106**. 210), nach Städeler beiläufig $KFe_2(CN)_5$ (A. **151**. 1). Nach Berzelius (Schw. **30**. 28) soll $(NH_4)_4Fe(CN)_6$, bei Luftabschluss erh., $Fe(CN)_2$ hinterlassen. Ebenso nach Posselt (A. **42**. 166) $H_4Fe(CN)_6$. Nach Robiquet soll es bei Reduktion von Berlinerblau durch H_2S oder feinvertheiltes Fe entstehen.

Ferricyanid entsteht nicht durch Einwirkung von KCN auf gelöste Ferrisalze. KCN und Fe_2Cl_6 liefern Eisenhydroxyd (Fresenius, Haidlen, A. **43**. 133).

Hingegen ist eine grosse Zahl von Verbindungen bekannt, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Doppelverbindungen vom Typus $Fe(CN)_2 . \frac{4}{x}\overset{x}{M}(CN)_x$ oder $Fe_2(CN)_6 . \frac{6}{x}\overset{x}{M}(CN)_x$ betrachtet werden könnten, wenn nicht ihr gesammtes chemisches Verhalten nöthigte, sie als Salze von Fe und CN enthaltenden Säuren, der vierbasischen Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4\overset{II}{Fe}(CN)_6$ und der sechsbasischen Ferri-

cyanwasserstoffsäure $H_6(\overset{VI}{Fe_2})(CN)_{12}$ anzusehen. Erlenmeyer (Lehrb. d. org. Chem. 1867. 148) nimmt in diesen Verbindungen das dreiwerthige Radikal $C_3N_3 = \begin{matrix} | & & | \\ C{=}N{-}C \\ | & & \| \\ N{=}C{-}N \\ & | & \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} N{-}N{-}N \\ \| \quad | \quad \| \\ C{-}C{-}C \\ | \quad | \quad | \end{matrix}$ in folgender Weise an Fe und H bezw. Metall gebunden an: $(H_2 = C_3N_3)_2 = Fe$, Ferrocyanwasserstoff; $\begin{matrix} H{-}C_3N_3 \\ H_2{=}C_3N_3 \end{matrix} \rangle Fe{-}Fe \langle \begin{matrix} C_3N_3{-}H \\ C_3N_3{=}H_2 \end{matrix}$ Ferricyanwasserstoff. Die Betrachtungsweise Blomstrand's (Chemie der Jetztzeit. 1869. 313), auf die bei der hier gebotenen Kürze nicht näher eingegangen werden kann, unterscheidet sich von der Erlenmeyer's unter Anderem wesentlich auch durch die Annahme, dass sowohl das intraradikale Fe als auch die extraradikalen Metallatome direkt an den N der Cyangruppen gebunden sind. Friedel (C. r. 104. 945) nimmt in den Eisencyanverbindungen das Radikal

$$\begin{matrix} & CN{-} & \\ {-}NC & & CN{-} \\ {-}NC & & CN{-} \\ & CN{-} & \end{matrix}$$

an, in welchem bei den Ferrocyaniden zwei, bei den Ferricyaniden drei Stickstoffvalenzen durch Fe gesättigt sind, und erblickt in der Existenz von Müller's (C. r. 104. 992) Carbonylferrocyankalium $FeCO(CN)_5$, nach Friedel

$$Fe \langle \begin{matrix} & CNK & \\ NC & & CNK \\ NC & & CNK \\ & CO & \end{matrix}$$

eine Stütze für die Richtigkeit seiner Ansicht.

Man unterscheidet zwei Reihen von Eisencyanverbindungen: Ferrocyanide und Ferricyanide. Erstere sind durch oxydirende Agentien wie HNO_3, Halogene u. s. w. in die letzteren und diese durch Reduktionsmittel in jene überführbar. Von beiden Reihen sind nur die Alkalisalze leicht, die der Erdalkalisalze schwer in H_2O lösl. Konz. HCl schlägt aus der konz. Lsg. der Alkalisalze beider Reihen die entsprechenden Eisencyanwasserstoffsäuren nieder, Lsgn. von Schwermetallsalzen liefern oft charakteristisch gefärbte Niederschläge, in verd. Säuren nicht lösl., meist alkalihaltig. Beim Kochen mit Alkalien wird das Schwermetall dieser Eisencyansalze durch Alkalimetall ersetzt. Beim Kochen der Eisencyanalkalisalze mit verd. H_2SO_4 wird nur ein Theil des CN in HCN, der andere in ein unlösl. Eisendoppelcyanid übergeführt. Das Fe in allen diesen Verbindungen lässt sich, soweit es dem beständigen Atomkomplexe $Fe(CN)_6$ oder $Fe_2(CN)_{12}$ angehört, durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisen: Schwefelalkali bildet kein FeS, Alkalien kein $Fe_2(OH)_6$ u. s. w.

Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$. Wurde in theilweise zersetztem Zustande und auch sonst verunreinigt von Porret (Schw. 26. 224) durch Versetzen von Blutlaugensalzlsg. mit soviel Weinsäure als

zur Bildung von saurem Kaliumtartrat nöthig, und Eindampfen des Filtr. im Vakuum, oder in derselben Weise und gleichfalls nicht ganz unzersetzt aus Ferrocyanbaryum und H_2SO_4, von Berzelius aus Ferrocyanblei oder Ferrocyankupfer durch Zersetzung mit H_2S unter H_2O (Schw. 30. 44) dargestellt. Die Zersetzung, die beim Eindampfen der wässerigen Lsg. der Säure im Vakuum immer eintritt, umging Porret durch Zusatz von Ae., der selbst in geringer Menge zugesetzt, die freie Säure aus ihrer Lsg. in H_2O oder in Alk. in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen fällt. Nach seinem von Dollfuss modifizirten Verfahren sättigt man eine konz. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ mit Ae., fügt HCl im Ueberschusse zu, löst den Niederschlag wiederholt in H_2O und fällt jedesmal mit Ae. aus. Die Fällung wird mit Ae.-Alk. gewaschen (Posselt, A. 42. 163; Dollfuss, A. 65. 224). Liebig (A. 87. 127) versetzt kalt ges. Blutlaugensalzlsg. mit gleichem Vol. rauchender HCl in kleinen Portionen, löst den Niederschlag in Alk. und überschichtet mit Ae. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 15 Thle. Säure (Joannis, A. ch. [5] 26. 514). Llösl. in Alk., unlösl. in Ae. Nach ihrem elektrischen Leitungsvermögen ist die Verbindung vierbasisch, denn das molekulare Leitungsvermögen nähert sich auf $H_4Fe_2(CN)_6$ berechnet mit zunehmender Verdünnung dem für vierbasische Säuren charakteristischen Maximum (Ostwald, J. pr. N. F. 32. 307). $H_4Fe(CN)_6$ ist eine starke Säure und lässt sich mit Phenolphtaleïn scharf titriren (Ostwald). Sie zersetzt Karbonate sowie die Salze der Essig-, Oxal- und Weinsäure und schmeckt und reagirt in wässeriger Lsg. stark sauer. Zerfällt bei 400° in HCN und die Verbindung $HFe(CN)_5$, beim Erhitzen mit H_2O unter Luftabschluss in HCN und eine gelbe kryst. Substanz $H_2Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (?); bei Zutritt von Luft entsteht eine kryst. blaue Verbindung $Fe(CN)_2 + H_2O$; Lsg. von NH_4Cl liefert in der Hitze bei Luftabschluss eine gelbe, bei Luftzutritt eine blaue Substanz (Etard und Bémont, J. 1884. 475). Posselt hält die beim Erhitzen der wässerigen Lsg. unter Luftausschluss entstehende Substanz für ein Eisencyanür, Carius und Reimann für ein saures Ferrosalz der Ferrocyaneisenwasserstoffsäure $FeH_2Fe(CN)_6$, Erlenmeyer für Ferroferrocyanid $Fe_2[Fe(CN)_6]$. Trocken hält sich die Ferrocyanwasserstoffsäure unverändert, feucht wird sie an der Luft zu Berlinerblau oxydirt, nach Carius und Reimann entsprechend der Gleichung $7H_4Fe(CN)_6 + 2O = 24HCN + 2H_2O + Fe_7(CN)_{18}$. Schneller erfolgt diese Umwandlung in wässeriger oder alkoholischer Lsg. (Carius und Reimann, A. 113. 39). Bis 100° unverändert, zerfällt sie oberhalb dieser T. in HCN und ein graugelbes Eisencyanür, welches bei weiterem Erhitzen oft unter Feuererscheinung in eine schwarze, C, Fe und N enthaltende Substanz umgewandelt wird. In konz. H_2SO_4 löst sie sich unverändert; zieht diese Lsg. an der Luft Feuchtigkeit an, so scheidet sich eine in H_2O lösl. kryst. Verbindung von Ferrocyanwasserstoff und H_2SO_4 aus (Berzelius). Die Lösungswärme der festen $H_4Fe(CN)_6$ in viel H_2O beträgt nach Joannis bei 10° + 0,4 Cal. Bei der Neutralisation verhält sie sich thermisch wie eine starke vierbasische Säure (C. r. 94. 725; B. 1884. 917; vergl. Berthelot, C. r. 78. 1085).

Ferrocyankalium.

Gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür.

$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$; MG. 421,76; 100 Thle. enthalten 13,25 Fe, 37,02 K, 36,96 CN, 12,77 H_2O.

Geschichtliches. Wurde zuerst von Macquer 1749 aus Berlinerblau durch KOH erhalten. Sage (Mineralogie docimastique 1772) und Bergmann (Anmerkungen zu den von Bergmann herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's 1775) erwähnen die Möglichkeit seiner Darstellung auf trockenem Wege. Beaumé und Berthollet wiesen 1773 die Gegenwart von Fe im Salze nach.

Um das Jahr 1825 erscheint das gelbe Blutlaugensalz zum erstenmale im Handel (Bolley-Birnbaum's Handb. der chem. Technologie. Die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen von Dr. Fleck, II. Aufl. 85).

Bildung und Darstellung. $K_4Fe(CN)_6$ entsteht durch Einwirkung von überschüssigem KCN auf Ferrosalze in wässeriger Lsg. (Fresenius, Haidlen, A. **43**. 133) oder auf frisch gefälltes FeS bei Gegenwart von KOH (Liebig, A. **38**. 20); $FeX_2 + 6KCN = K_4Fe(CN)_6 + 2KX$; unter Entwickelung von H bei Luftabschluss, ohne diese bei Luftzutritt bei Einwirkung einer kochenden Lsg. von KCN auf feinvertheiltes Fe: $6KCN + Fe + 2H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2$; $6KCN + Fe + H_2O + O = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH$ (Geiger, A. **1**. 60). Kann im Kleinen durch Eintragen von Berlinerblau in heisse KOH- oder K_2CO_3-Lsg., so lange noch Farbenumschlag von Blau in Braun stattfindet, gewonnen werden: $Fe_7(CN)_{18} + 12KOH = 3K_4Fe(CN)_6 + 2Fe_2(OH)_6$.

Im Grossen wird das gelbe Blutlaugensalz durch Schmelzen thierischer Abfälle mit Pottasche und Fe in eisernen Gefässen, Auslaugen und Reinigen der aus den Laugen ausschiessenden Krystalle durch Umkryst. gewonnen. Wegen der Unbeständigkeit des Ferrocyankaliums bei der T. dieser Schmelze muss angenommen werden, dass es sich erst beim Lösen der geschmolzenen Masse in H_2O bildet (Liebig, A. **38**. 20) und zwar, wie Liebig sowie Hoffmann (A. ch. **113**. 81) gezeigt haben, durch gleichzeitige Einwirkung des zuerst entstandenen KCN und des H_2O auf das Fe (siehe oben) und namentlich das FeS und die Kaliumeisensulfide, die in der Schmelze immer vorhanden sind. Der S dieser Sulfide stammt theils aus den verwendeten organischen Substanzen (Hufe, Klauen, Horn-, Haut-, Lederabfälle), theils aus dem Kaliumsulfat der Pottasche, welches durch die Kohle zu Kaliumsulfid reduzirt wird. Daneben entstehen Sulfocyankalium und cyansaures Kalium, von jenem 7 bis 19 % vom Gewichte des Blutlaugensalzes, von diesem nur geringe Mengen. Playfair (Ch. C. **1891**. II. 399) gewinnt Ferrocyankalium und andere Ferrocyanide durch Erhitzen der entsprechenden Sulfocyanide mit einem Gemenge von Fe und Pb oder Zn. (Bezüglich der technischen Darstellung siehe Knapp's Technologie; Bolley-Birnbaum, Technologie, neue Folge, 1. Lieferung, die Fabrikation chemischer

Produkte aus thierischen Abfällen, 2. Aufl.; Habich, J. **1856**. 794; Brunquell, **1856**. 794; Karmrodt, J. **1857**. 625; Nöllner, A. **108**. 8; Hoffmann, A. **113**. 81). Das käufliche Ferrocyankalium enthält oft K_2SO_4. Davon ist es durch Umkryst. zu befreien oder man fällt aus der Lsg. des Präparats die SO_3 durch Blei- und Bariumacetat und aus dem Filtr. der unlösl. Sulfate das Blutlaugensalz durch Alk.

Eigenschaften. Das Salz kryst. in zitronen- bis orangegelben, durchsichtigen oder bloss durchscheinenden, scheinbar tetragonalen Kryst. (Bunsen), monoklin (Wyrubow, A. ch. [4] **16**. 294) vom SG. 1,833 (Thomson), 1,860 (Schiff, A. **113**. 199), 2,052 (Buignet, J. **1861**. 15). Die Lsg. zeigt bei 15° das den Procentgehalten untergeschriebene SG. (Schiff, A. **113**. 199).

% $K_4Fe(CN)_6$	19,1	12,8	8,5	6,4	4,25	2,12
SG.	1,1211	1,0786	1,0512	1,0380	1,0243	1,0121.

Eine bei 15° gesättigte wässerige Lsg. enthält im Liter 258,775 g Salz und hat das SG. 1,14409 bei 15° (Michel und Krafft, J. **1854**. 296). Unlösl. in Alk. Hinterlässt beim Glühen KCN und FeC_2, während N entweicht (Berzelius), KCN, Fe, Fe_3O_4 und C (Terreil, J. **1876**. 410). Bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum tritt Zerfall ein in KCN und Williamsons Salz nach: $2K_4Fe(CN)_6 = 6KCN + [Fe(CN)_6]FeK_2$ (Etard und Bémont, J. pr. [2] **31**. 430). Die Schmelze mit Pottasche liefert KCN neben KCNO und Fe nach: $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 4KCN + 2KCNO + Fe + CO_2$ (Liebig). Zersetzung mit NH_4Cl-Lsg. in der Kochhitze: $2K_4Fe(CN)_6 + 6NH_4Cl = K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6NH_4CN + 6KCl$, mit NH_4Cl in der Kälte: $K_4Fe(CN)_6 + 5NH_4Cl = K(NH_4)_3Fe(CN)_6 . 2NH_4Cl + 3KCl$ (Etard und Bémont, J. pr. [2] **31**. 431; Wyrubow, A. ch. [4] **16**. 284). Wird durch HgO in der Kochhitze vollständig zersetzt unter Bildung von $Hg(CN)_2$, Hg, $Fe_2(OH)_6$ (Rose, Fr. **1**. 300). Einwirkung von verd. H_2SO_4 in der Kochhitze: $2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 6HCN + K_2Fe[Fe(CN)_6 + 3K_2SO_4$ (Wittstein, J. **1855**. 437; Aschoff, J. **1861**. 338), von konzentrirterer H_2SO_4 in der Hitze: $2K_4Fe(CN)_6 + 12H_2SO_4 + 12H_2O = 3K_2SO_4 + 2FeSO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 12CO$ (Fownes, A. **48**. 38). Oxydationsmittel führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über, so: H_2O_2, $KMnO_4$, Cl, Br (Brodie, P. A. **120**. 302; Weltzien, A. **138**. 142), Ferrisalze in der Kälte allmählich, beim Kochen rasch (Williamson, A. **57**. 239; Skraup, A. **86**. 380), $Fe_2(OH)_6$ bei Abwesenheit von freiem Alkali. J bildet eine unbeständige Verbindung; HNO_3 bildet in der Wärme erst rothes Blutlaugensalz und weiterhin Nitroprussidwasserstoffsäure. Wird bei der Elektrolyse in Ferricyankalium, weiterhin in KCN und C_2N_2 umgewandelt (Schlagdenhauffen, J. **1863**. 305; Schönbein, J. pr. **30**. 145; Smee.). Volumetrische Bestimmung mittelst $KMnO_4$ siehe De Haën (A. **90**. 160), unter Zusatz einer Spur Ferrisalzlsg. Gintl (Z. **1867**. 572). Bildungswärme aus $6C + 6N + Fe + 2K_2 = 218,2$ Cal. für die feste Verbindung, aus $6CN + Fe + 2K_2 = 464,2$ Cal. die Bildung bei der Neutralisation von $H_4Fe(CN)_6$ ist von einer Wärmeentwickelung im Betrage von +54,0 Cal. begleitet (Berthelot, C. r. **78**. 1085; Ch. C. **1874**. 320), während Joannis für den Neutralisationsprozess $H_4Fe(CN)_2$ aq. + 4KOH aq. 4. 13,87 Cal. findet (C. r. **94**. 725). Ferrocyankalium ist nicht giftig.

Gelbes Blutlaugensalz dient zur Darstellung anderer Cyanverbindungen, darunter der Blausäure, des Berlinerblau, des Ferrocyankupfers (Hatchett's Braun), mit Zucker und Nitraten oder $KClO_3$ gemengt als Explosiv (Augendre, C. r. 30. 172; Pohl, J. **1860**. 695), zum Härten von Stahl, in der analytischen Chemie zum Nachweis von Fe, Cu, Eiweiss, Alkaloiden u. s. w.

Ferrocyannatrium, Natriumeisencyanür $Na_4Fe(CN)_6 + 12H_2O$ entsteht — jedoch in geringer Ausbeute — aus thierischen Abfällen durch Schmelzen mit Na_2CO_3, aus Berlinerblau durch Kochen mit Natronlauge, aus Ferrocyanblei durch Kochen mit Sodalsg., nach Reindel (J. pr. **102**. 43) aus Ferricyankupfer und Na_2S nach: $Cu_3Fe_2(CN)_{12} + 4Na_2S = 3CuS + S + 2Na_4Fe(CN)_6$, endlich durch Neutralisation von $H_4Fe(CN)_6$ mit NaOH. Durchsichtige, hellweingelbe, spröde, im Gegensatze zu $K_4Fe_2(CN)_6$ nicht spaltbare Prismen (Bunsen, P. A. **36**. 413), nach Pebal (A. **233**. 160) normal mit $10H_2O$, sehr llösl. in H_2O, leicht verwitterbar. — $Na_4Fe(CN)_4 + 9H_2O$ kryst. in langen, monoklinen Nadeln nach Zusatz von Alk. zur wässerigen Lsg. bis zur Trübung.

Ferrocyanammonium, Ammoniumeisencyanür $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, aus der Säure und NH_3 (Etard und Bémont l. c.) oder $(NH_4)_2CO_3$ auch aus $Pb_2Fe(CN)_6$ und $(NH_4)_2CO_3$ und Verdunsten der erhaltenen Lsgn. im Vakuum. Zersetzt sich beim Verdampfen der wässerigen Lsg. an der Luft, sowie beim Erhitzen des festen Salzes in $Fe(CN)_2$ (?) und NH_4CN, in ersterem Falle unter rasch eintretender Blaufärbung des Rückstandes (Bunsen). Berzelius erhielt das Salz $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + H_2O$. Bildet mit NH_4Cl das Doppelsalz $(NH_4)Fe(CN)_6 . 2NH_4Cl$ (Etard und Bémont l. c.).

Ferrocyancalcium $Ca_2Fe(CN)_6 + 12H_2O$, aus der Säure durch Neutralisation oder aus Berlinerblau und Kalk; blassgelbe, schiefe, trikline Prismen. Sehr llösl. in H_2O. 1 Thl. löst sich bei 90° in 0,66 Thln. H_2O. Verliert bei 40° 11½ H_2O, den Rest schwieriger (Berzelius, Wyrubow, A. ch. [4] **16**. 301).

Ferrocyanstrontium $Sr_2Fe(CN)_6 + 15H_2O$, aus der Säure und $SrCO_3$; monokline, sechsseitige Säulen, meist tafelförmig ausgebildet; verliert an der Luft 7½ (Bette, A. **22**. 148) oder 8 (Berzelius), auf dem Wasserbade $14H_2O$; llösl. in H_2O, wlösl. in Alk. Wyrubow (A. ch. [4] **16**. 287; **21**. 271) beschreibt ein triklin kryst. Salz mit $8H_2O$.

Ferrocyanbarium $Ba_2Fe(CN)_6 + 6H_2O$ entsteht wie das Cd-Salz; kleine, gelbe, platte, vierseitige, rechtwinkelige Prismen, verliert bei 40° 5½ H_2O; 1 Thl. löst sich bei 15° in 1000, bei 75° in 100 Thln. H_2O (Berzelius, Bunsen, Henry, Wyrubow, A. ch. [4] **16**. 291).

Ferrocyanmagnesium $Mg_2Fe(CN)_6 + 10H_2O$ entsteht wie das Ca-Salz; schwach gelbliche, kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, an der Luft unveränderlich, lösl. in 3 Thln. H_2O (Bette, A. **22**. 152; **123**. 115).

Ferrocyanzink $Zn_2Fe(CN)_6 + 6H_2O$ (Wyrubow); $Zn_2Fe(CN)_6 + 3H_2O$ (Schindler), $Zn_2Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 485).

Ferrocyanblei $Pb_2Fe(CN)_6 + 3H_2O$ (Berzelius, Tissier, C. r. **45**. 232; J. **1857**. 272).

Ferrocyankupfer, Hattchett's Braun $Cu_2Fe(CN)_6 + 10H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 453). $Cu_2Fe(CN)_6 + 7H_2O$ wird nur aus der Säure und $CuSO_4$ alkalifrei erhalten (Rammelsberg, J. **1847** und

1848. 473; vergl. Graham, J. **1861**. 76). $(Cu_2)_2Fe(CN)_6$ (Fehling, Handw. III. 242).

Ferrocyansilber $Ag_4Fe(CN)_6 + H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 445; Bloxam, J. **1883**. 1596; Weith, Z. **1869**. 381).

Ferrocyanaluminium $Al_4Fe_3(CN)_{18} + 17H_2O$ (Tissier, J. **1857**. 272; Wyrubow, A. ch. [5] **18**. 446).

Manganoferrocyanid $Mn_2Fe(CN)_6 + 7H_2O$ (Wyrubow).

Zinnferrocyanid $Sn_2Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 458). $Sn_5[FeCN_6]_2 + 18^1/_2 H_2O$ (?) (Wyrubow). $Sn_2[Fe(CN)_6]_4 + 25H_2O$ (?) (Wyrubow).

Antimonferrocyanid $Sb_4Fe_5(CN)_{30} + 25H_2O$ (Atterberg, Bl. **24**. 256).

Wismuthferrocyanide $Bi_2Fe(CN)_6 + 5H_2O$ (?) (Wyrubow). $Bi_4Fe_5(CN)_{30}$ (Muir, J. **1877**. 282).

Ferrocyanide, welche ausser Fe zwei Metalle enthalten: $NaK_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (Reindel, J. **1855**. 439; Z. **1868**. 93). $Na_2K_2Fe(CN)_6 + 8H_2O$ (Reindel, Z. **1867**. 288). $Na_3KFe(CN)_6 + 9H_2O$ (Reindel, Z. **1868**. 601). $Na_3KFe(CN)_6 + 12H_2O$ (Wyrubow, Bl. **12**. 99).

$(NH_4)K_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$ aus 20 Thln. Ferridcyankalium, 1 Thl. Traubenzucker und überschüssigem NH_3 (Reindel, J. **1855**. 438). — $(NH_4)_2K_2Fe(CN)_6 + 3H_2O$ aus $K_2BaFe(CN)_6$ und $(NH_4)_2SO_4$ (Reindel, J. **1867**. 370). $(NH_4)_3KFe(CN)_6 + 2NH_4Cl$ aus konz. Lsgn. von $K_4Fe(CN)_6$ und NH_4Cl in der Kälte (Etard und Bémont, J. pr. [2] **31**. 431).

$Na_6Ca[Fe(CN)_6]_2$ (Wyrubow, A. ch. [4] **21**. 283).

$K_2SrFe(CN)_6 + 3H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [4] **21**. 276).

$CaSrFe(CN)_6 + 10H_2O$ (Wyrubow).

$K_2BaFe(CN)_6 + 3H_2O$ (Bunsen); $K_2BaFe(CN)_6 + 5H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [4] **21**. 279).

$K_4Fe(CN)_6 + 3Zn_2Fe(CN)_6 + 12H_2O$ (Wyrubow).

$K_2CdFe(CN)_6 + H_2O$ (Herrmann, A. **145**. 237, vergl. Wyrubow, A. ch. [5] 8. 449 und Tissier, C. r. **45**. 232) oder $K_6Cd_5[Fe(CN)_6]_4 + 11H_2O$.

$K_2CuFe(CN)_6 + H_2O$ (Schulz, J. **1856**. 437; Wyrubow). $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2 + 12H_2O$ (Reindel, Z. **1868**. 601; vergl. Rammelsberg). $K_2Cu_2Fe(CN)_6 + 1^1/_2H_2O$ (Schulz). $K_3Cu_2Fe(CN)_7 + 4H_2O$ (Bolley, A. **106**. 228). $K_3Cu_2Fe(CN)_7 + 5H_2O$ (Wonfor, J. **1862**. 233). $K_3Cu_2Fe(CN)_7 + 6H_2O$ (Wyrubow).

$Na_2Cu_2Fe(CN)_6$, $Na_2CuFe(CN)_6$, $NH_4CuFe(CN)_6$ (Schulz, J. pr. **68**. 257).

$5Mn_2[Fe(CN)_6] + 4K_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (Wyrubow).

$KBiFe(CN)_6 + 4$ oder $7H_2O$ (Tissier, Atterberg).

Additionsprodukte der Ferroyanide: $Cu_2Fe(CN)_6 + 4NH_3 + H_2O$ (Bunsen, P. A. **34**. 134, Monthiers, J. **1847** und **1848**. 473).

$Cu_2Fe(CN)_6 + 8NH_3 + H_2O$ (Monthiers).

$Zn_2Fe(CN)_6 + 6NH_3 + 2H_2O$ (Tissier).

$Ag_4Fe(CN)_6 + 2NH_3 + H_2O$ (Wyrubow); $Ag_4Fe(CN)_6 + 2NH_3 + 6H_2O$ (Gintl, J. **1869**. 322).

$Na_2K_2Fe(CN)_6 + 4KNO_3$ (Martius, Z. **1867**. 319, Wyrubow). $K_4Fe(CN)_6 + 3Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (Kane, A. 35. 357; Löwe, J. **1857**. 273; Bunsen).

Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ oder $H_6Fe_2(CN)_{12}$ entsteht aus $Pb_2Fe(CN)_6$ und H_2SO_4 (Gmelin) und Eindampfen des Filtr. im Vakuum oder scheidet sich in braungrünen, glänzenden, dünnen Nadeln auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. rauchender HCl zu einer kalt gesättigten Lsg. von rothem Blutlaugensalze aus (Schafařik, J. **1863**. 308). Llösl. in H_2O und in Alk., unlösl. in Ae. Zersetzt sich leicht, besonders in wässeriger Lsg. unter Bildung einer blauen Verbindung. Nach Rammelsberg (J. pr. [2] **39**. 464) liefert das Verfahren von Schafařik ein unreines, K und Verbindungen der Ferrocyanreihe enthaltendes Präparat.

Ferricyankalium.

Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid, Rothes Blutlaugensalz.

$K_3Fe(CN)_6$ oder $K_6Fe_2(CN)_{12}$; MG. 328,85 oder 657,70: 100 Thle. enthalten 16,99 Fe, 35,61 K, 47,40 CN.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ (Gmelin, Schw. J. **34**. 325) oder durch Einwirkung von Cl auf die nicht ganz entwässerte pulverige Verbindung (technische Methode), bis eine Probe mit Fe_2Cl_6 keinen blauen Niederschlag liefert. Statt Cl verwendet Reichhard (Ch. C. **1869**. 967) für je 100 g $K_4Fe(CN)_6$ 19 g Br. Die Bildung erfolgt nach: $2K_4Fe(CN)_6 + Br_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KBr$. Vom entstandenen KCl oder KBr wird durch Kryst. getrennt. Böttger (J. pr. **76**. 238) oxydirt gelbes Blutlaugensalz in alkalischer Lsg. mit PbO_2, Säuerlich (D. **238**. 482) in salzsaurer Lsg. $Fe_2(OH)_6$, mit KCN gekocht, gibt $K_4Fe(CN)_6$ (Wislicenus, A. **147**. 325), wenn dabei im Ueberschusse vorhanden, $K_3Fe(CN)_6$. Kassner (Ch. Z. **13**. 1701; Ch. C. **1891**. I. 255) schlägt vor, zur Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$ bleisaures Calcium $CaPbO_4$ und CO_2 anzuwenden. Dabei entsteht ein Gemenge von $CaCO_3$ und $PbCO_3$, welches durch Glühen an der Luft immer wieder Calciumplumbat liefert.

Eigenschaften. Dunkelrothe, rhombische mit Kobalti- und Manganicyankalium isomorphe (Schabus, J. **1850**. 359; Handl, J. **1859**. 276), nach Kopp monokline Prismen oder hyacinthrothe Nadeln, die goldgelbes Pulver liefern. SG. 1,8004 (Schabus), 1,845 (Wallace, J. **1854**. 378), 1,849 (Schiff, A. **113**. 199), 1,817 (Bougnet, J. **1861**. 15). Löslichkeit in H_2O nach Wallace:

Bei	4,4°	10°	15,6°	37,8°	100°	104,4°
löst sich 1 Thl. in Theilen H_2O	3,03	2,73	2,54	1,70	1,29	1,21

Wird durch Alk. aus der wässerigen Lsg. gefällt. In absol. Alk. unlösl., in verdünnterem lösl.

SG. der wässerigen Lsgn. bei 13° (Schiff, A. **113**. 199):

%-Gehalt	3,06	6,1	9,2	12,2	18,33	27,5
SG. . . .	1,0158	1,0320	1,0492	1,0668	1,1026	1,1630.

Selbst geringe Mengen färben das H_2O intensiv gelb. Optische Eigenschaften der Kryst. siehe Schabus (J. **1850**. 165; Beer **1851**. 173).

Abhängigkeit der Löslichkeit vom Drucke Sorby (J. **1863**. 96). $K_3Fe(CN)_6$ wird in wässeriger Lsg. am Lichte theilweise zu $K_4Fe(CN)_6$. Dieselbe Umwandlung bewirken: H_2O_2 (Weltzien, A. **136**. 166) nur bei Gegenwart von freiem Alkali (Kassner, Ch. Z. **13**. 1302). H_2S (Williamson, A. **57**. 237), Alkalisulfide in alkalischer Lsg. (Liesching, J. **1853**. 682), KJ (Lenssen, A. **91**. 240), $Na_2S_2O_3$ schon in der Kälte unter Abscheidung von S (Diehl, J. **1860**. 79), in der Kochhitze unter Bildung von FeS und Bildung von Rhodankalium (Löwe, J. **1857**. 273), frisch gefälltes Ag (Eder, J. pr. [2] **16**. 211), Ferrosalze rasch in der Siedhitze (Williamson), nicht in der Kälte, $Fe(OH)_2$ bei Gegenwart von freiem Alkali, rasch schon bei gewöhnlicher T. (Skraup). Auf die Bestimmung des durch $K_3Fe(CN)_6$ und HCl aus KJ frei gemachten J haben Lenssen (A. **91**. 240) und Mohr (A. **105**. 62) ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von rothem Blutlaugensalze gegründet. Ueber Einwirkung von Cu, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 auf rothes Blutlaugensalz siehe Prudhomme (Ch. C. **1890**. II. 784). $K_3Fe(CN)_6$ ist giftig.

Ferricyannatrium $Na_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$ aus $Na_4Fe(CN)_6$ und Cl; rubinrothe Säulen, zerfliesslich (Bette, A. **23**. 124).

Ferricyanammonium $(NH_4)_3Fe(CN)_6 + 6H_2O$ aus $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ und Cl; rubinrothe, rhombische Tafeln, luftbeständig (Bette, Jacquemin, J. **1864**. 302). Wird in der Anilinschwarzfärberei verwendet.

Ferricyancalcium $Ca_3[Fe(CN)_6]_2 + 10H_2O$ aus Ferrocyancalcium und Cl; orangerothe Nadeln, an trockener Luft unveränderlich, an feuchter zerfliesslich (Bette).

Ferricyanmagnesium, analog dem vorhergehenden Salze darzustellen; rothbraune, amorphe Masse (Bette, A. **23**. 124).

Ferricyanbarium $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 + 20H_2O$ (Schuler, J. **1873**. 330; vergl. Rammelsberg, J. pr. [2] **39**. 462).

Ferricyanblei $Pb_3Fe_2(CN)_{12} + 16H_2O$ (Gintl, J. **1869**. 323); monoklin, enthält nach Schuler, aus $H_3Fe(CN)_6$ und $PbCO_3$ dargestellt, $4H_2O$ (J. **1878**. 330); das Schuler'sche Salz hinterbleibt nach Abdampfen im Vakuum in rothbraunen, in H_2O leicht löslichen Blättchen; wird in wässeriger Lsg. von feinvertheiltem Ag reduziert: $2Pb_3Fe_2(CN)_{12} + 4Ag = Ag_4Fe(CN)_6 + 3Pb_2Fe(CN)_6$ (Eder, J. pr. [2] **16**. 211). Nach Rammelsberg (J. pr. [2] **39**. 455) ist das von Gintl aus $Pb(NO_3)_2$ und $K_3Fe(CN)_6$ dargestellte Salz nicht Ferricyanblei, sondern $Pb_3Fe_2(CN)_{12}.Pb(NO_3)_2.12H_2O$. Bleiacetat und Ferricyankalium liefern kein Ferricyanblei, sondern kryst. aus den gemischten Lsgn. unverändert neben einander aus (Rammelsberg).

Basisches Ferricyanblei $Pb_3Fe_2(CN)_{12}.3Pb(OH)_2 + 11H_2O$ (Schuler).

Ferricyansilber $Ag_3Fe(CN)_6$ (Gintl, J. pr. **108**. 109), orangegelber Niederschlag, lösl. in NH_3 und in $(NH_4)_2CO_3$.

Ferricyanwismuth $Bi_3.5Fe(CN)_6$ (Muir, J. **1877**. 282), lohgelber, amorpher Niederschlag.

Mercuri- und Mercuroferricyanid, gelbe Niederschläge.

Ferricyanmangan, graubraune, flockige Fällung.

Ferricyankadmium, blassgelbe Fällung.

Ferricyanzink, gelbbrauner Niederschlag, unlösl. in NH_3 und NH_4-Salzen.

Ferricyanide, welche zwei Metalle enthalten: $Na_2KFe(CN)_6$; rubin-

rothe, rhombische Octaëder; kryst. aus einer heissen Lsg. von 15 Thln. $K_3Fe(CN)_6$ und 12,5 Thln. $NaNO_3$ nach dem zuerst sich ausscheidenden KNO_3 (Reindel, J. **1867**. 371; **1869**. 320). — Nach Wyrubow (Bl. **12**. 98) erhält man auf diese Weise $NaK_2Fe(CN)_6$. — $Na_3K_3Fe_2(CN)_{12} + 3H_2O$ (Laurent, J. **1849**. 291). — $K(NH_4)_2Fe(CN)_6$ (Schaller, J. **1869**. 302) aus $K_3Fe(CN)_6$ und $(NH_4)_2SO_4$; Verwendung wie bei $(NH_4)_3Fe(CN)_6$. — $KCaFe(CN)_6$ (Mosander, P. A. **25**. 391). — $KBaFe(CN_6) + 3H_2O$ (Bette, A. **23**. 128). — $KMgFe(CN)_6$ (Reindel, J. **1868**. 302). — $NH_4PbFe(CN)_6 + 3H_2O$ (Schuler). — $KPbFe(CN)_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [5] **10**. 409) enthält nach Schuler $3H_2O$.

Additionsprodukte der Ferricyanide: $K_3Fe(CN)_6.KJ$ (Preuss, A. **29**. 323; Mohr, A. **105**. 58; Blomstrand, J. pr. [2] **3**. 207) entsteht durch Lösen von J in Ferrocyankalium. Sehr unbeständig. — $Cd_3Fe_2(CN)_{12}.6NH_3 + 3H_2O$ (Wyrubow, A. ch. [5] **10**. 413). — $Cd_3Fe_2(CN)_{12}.4NH_3 + 2H_2O$ (Wyrubow). — $Pb_3Fe_2(CN)_{12}.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ (Schuler, Rammelsberg). — $Ag_3Fe(CN)_6.3NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Gintl, J. **1869**. 321).

Ferroferrocyanid $\overset{II}{Fe_2}Fe(CN)_6 = Fe(CN)_2$ wird als graugelbes Pulver erhalten, wenn man Ferrocyanammonium bei Luftabschluss erh. (Berzelius, Schw. **30**. 28), entsteht in gleicher Weise aus $H_4Fe(CN)_6$ (Posselt, A. **42**. 166) und durch Reduktion von Berlinerblau mittelst H_2S oder Fe (Robiquet). Nach Carius und Reimann ist der aus $H_4Fe(CN)_6$ entstehende Körper $H_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6$. Nach Erlenmeyer ist er $\overset{II}{Fe_2}Fe(CN)_6$ und entsteht in zwei Phasen: a) $2H_4Fe(CN)_6 = H_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + 6HCN$; b) $H_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + H_4Fe(CN)_6 = \overset{II}{Fe_2}Fe(CN)_6 + 6HCN$.

Kaliumferroferrocyanid $K_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6$ entsteht als „Rückstand von der Blausäurebereitung" bei der Darstellung von HCN aus $K_4Fe(CN)_6$ und verd. H_2SO_4 in Form unlösl., mikroskopischer, quadratischer, weisser oder grünlichweisser Kryst. Die Bildung vollzieht sich nach Erlenmeyer in folgenden drei Phasen: I. $2K_4Fe(CN)_6 + 4H_2SO_4 = 2H_4Fe(CN)_6 + 4K_2SO_4$; II. $2H_4Fe(CN)_6 = H_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + 6HCN$; III. $H_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + K_2SO_4 = K_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + H_2SO_4$ (Erlenmeyer, Lehrb. d. organ. Chem. 154). Durch Kochen von $H_4Fe(CN)_6$ mit K_2SO_4 erhalten, enthält es 5 bis 8% H_2O und bis 1,2% unauswaschbares K_2SO_4 (Aschoff, A. P. [2] **106**. 269). Bläut sich an der Luft und wird durch Oxydationsmittel (HNO_3, Cl u. s. w.) in lösl. Berlinerblau $K_2(\overset{VI}{Fe_2})[Fe(CN)_2]_6$, d. i. Kaliumferriferrocyanid umgewandelt. Alkalien führen den Körper in $Fe(OH)_2$ und $K_4Fe(CN)_6$ über nach: $K_2FeFe(CN)_6 + 2KOH = K_4Fe(CN)_6 + Fe(OH)_2$. Der weisse Niederschlag, der beim Fällen von Ferrocyankalium (1688 Thle.) mit der genau zureichenden Menge von $FeSO_4$ (1390 Thle.) entsteht und sich an der Luft rasch bläut, ist vom „Rückstande der Blausäurebereitung" verschieden; er ist $K_6\overset{II}{Fe_5}[Fe(CN)_6]_4$ (Aschoff, A. P. **156**. 257). Ueber die Bildung von $K_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6$ siehe Geiger, sowie Williamson (A. **57**. 227), über die Zusammensetzung des weissen Niederschlages aus $FeSO_4$ mit Ferrocyankalium Robiquet, Gay-Lussac und Liebig (in Gmelin's Handb. 4. Aufl. **4**. 381).

Ferriferrocyanid $(\overset{VI}{Fe_2})_2[Fe(CN)_6]_3$ (Wyrubow. A. ch. [5] 8. 444; Bl. 27. 169; J. 1876. 311; Skraup, A. 186. 371; Erlenmeyer 1867. 148; Tissier, C. r. 45. 232; J. 1857. 272; Williamson, A. 57. 225). Rein wird der Körper erhalten: durch Fällung von $H_4Fe(CN)_6$ mit einer Ferrisalzlsg.; beim Erwärmen einer wässerigen Lsg. von $H_4Fe(CN)_6$ an der Luft: $7H_4Fe(CN)_6 + O_2 = 24HCN + 2H_2O + (\overset{VI}{Fe_2})_2[Fe(CN)_6]_3$ (Carius und Reimann, A. 113. 41); durch Einwirkung von O auf den durch Kochen einer Lsg. von $H_4Fe(CN)_6$ unter Luftabschluss entstehenden Niederschlag; durch Oxydation von Ferroferriferrocyanid: $6(\overset{VI}{Fe_2})\overset{II}{Fe}[Fe(CN)_6]_2 + 3O = 4(\overset{VI}{Fe_2})[Fe(CN)_6]_3 + Fe_2O_3$; durch Digeriren des lösl. Berlinerblaus $K_2(\overset{VI}{Fe_2})[Fe(CN)_6]_2$ mit Ferrisalzlsgn.: $3K_2(\overset{VI}{Fe_2})[Fe(CN)_6]_2 + Fe_2Cl_6 = 2(\overset{VI}{Fe_2})[Fe(CN)_6]_3 + 6KCl$. Unlösl. in H_2O, dem gewöhnlichen unlösl. Berlinerblau sehr ähnlich, nur etwas dunkler gefärbt. Während jedoch dieses mit Kalilauge gekocht hydratisches Eisenoxyduloxyd liefert, gibt Ferriferrocyanid hydratisches Eisenoxyd neben Ferrocyankalium. Bei 30 bis 40° getrocknet enthält es $20H_2O$. Vollständig und unter tiefgreifender Zersetzung entweicht das H_2O erst bei 250°. An der Luft erh., verglimmt es zu Fe_2O_3. Durch Kochen mit HgO und H_2O entsteht hydratisches Fe_2O_3 und FeO. Von Alkalikarbonaten und von NH_3 wird es in demselben Sinne verändert, wie durch KOH und NaOH, ebenso — aber unvollständig — durch Kochen mit $CaCO_3$ und H_2O. Wird von verd. Säuren nicht verändert, konz. H_2SO_4 löst es in der Kälte zu einer farblosen, kleisterähnlichen Masse, konz. kalte HCl zu einer gelben Flüss., beide ohne Entwickelung von HCN. HCl bildet in der Wärme $H_4Fe(CN)_6$ und Fe_2Cl_6. Die Lsgn. in kalter konz. H_2SO_4 oder HCl werden durch H_2O blau gefällt. HNO_3 und Cl zersetzen die Verbindung vollständig, Fe, Zn, Sn, H_2S, Cu_2Cl_2 reduziren bei Gegenwart von H_2O zu weissem Ferroferrocyanid. Auch im Sonnenlichte tritt Entfärbung ein (Diehl, J. 1860. 79; Pohl, J. pr. 81. 44; Chevreuil, C. r. 29. 294; Schoras, B. 1870. 11; Nicklès, D. 190. 341; Stein, Fr. 9. 128).

Dikaliumferriferrocyanid, lösl. Berlinerblau $K_2(\overset{VI}{Fe_2})[\overset{II}{Fe}(CN)_6]_2$, nach Skraup identisch mit Dikaliumferroferricyanid. Entsteht beim Eingiessen von nicht überschüssiger Ferrisalzlsg. in eine Lsg. von Ferrocyankalium:

$$\begin{array}{l} Fe\begin{cases}(CN)_3<^{K}_{K}\\(CN)_3=K_2\end{cases}\\ \| \\ Fe\begin{cases}(CN)_3=K_2\\(CN)_3<^{K}_{K}\end{cases}\end{array} + \begin{array}{l}Cl\\Cl_2\end{array}\!\!>\!Fe \,|\, Fe\!<\!\!\begin{array}{l}Cl_2\\Cl\end{array} = \begin{array}{l} Fe\begin{cases}(CN)_3-K\\(CN)_3 // \end{cases}>Fe\\ \| \qquad\qquad | \\ Fe\begin{cases}(CN)_3\backslash\backslash\\(CN)_3-K\end{cases}>Fe\end{array} + 4KCl$$

oder in derselben Weise aus einem Ferrosalze und Ferricyankalium

$$\begin{array}{l} Fe\begin{cases}(CN)_3<^{K}_{K}\\(CN)_3-K\end{cases}\\ | \\ Fe\begin{cases}(CN)_3-K\\(CN)_3<^{K}_{K}\end{cases}\end{array} + \begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array}\!\!>\!Fe \,\|\, Fe\!<\!\!\begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array} = \begin{array}{l} Fe\begin{cases}(CN)_3-K\\(CN)_3 / \end{cases}>Fe\\ | \qquad\qquad \| \\ Fe\begin{cases}(CN)_3\backslash\\(CN)_3-K\end{cases}>Fe\end{array} + 4KCl$$

Bei der letzteren Bildungsweise wird (in der Kälte) entgegen der Behauptung Schorlemer's (Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen. **1871**. 72) des Ferricyankalium nicht in Ferrocyankalium und bei der ersteren im Widerspruche mit der Meinung Reindel's (J. pr. **102**. 38) $K_4Fe(CN)_6$ nicht in nennenswerthem Betrage in $K_3Fe(CN)_6$ umgewandelt. Flockiger, blauer Niederschlag, der sich, nachdem die bei seiner Bildung entstehenden fremden Alkalisalze sowie Ferrocyankalium durch Waschen bis zu einem gewissen Grade entfernt sind, in H_2O mit reinblauer Farbe löst, und aus dieser Lsg. durch KCl (auch andere indifferente, leicht lösl. Alkalisalze), auch durch Alk. wieder gefällt wird. Der mittelst KCl mehrmals umgefällten, in H_2O noch immer vollkommen lösl. Verbindung vermochte Skraup durch anhaltendes Extrahiren mit kaltem Alk. vom SG. 0,913 jede Spur von beigemengtem KCl zu entziehen, dann war aber der Körper in H_2O unlösl. geworden. Drei Monate an der Luft gelegenes lösl. Berlinerblau verlor nach Reindel bei 100 bis 110° 8 Mol. H_2O. Nach Skraup enthält es anfangs im Vakuum, dann bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet noch 3½ Mol. H_2O. Eine wässerige Lsg. von Berlinerblau bleibt in der Kälte lange Zeit unverändert, in sehr verd. Zustande gekocht, wird sie völlig unter Bildung eines schmutziggelben bis braunen Niederschlages zersetzt. Verd. Mineralsäuren, auch HNO_3 in der Kälte, bewirken blaue Fällungen. Konz. HNO_3 oder verd. HNO_3 in der Wärme erzeugt einen grünlichblauen, Cl oder Br-Wasser einen schmutziggrünen, Jodkalium einen dunkelblauen Niederschlag. Die lösl. Salze von Ba, Ca, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{III}{Fe}$, Co, Ni, Cu, Hg, Pb fällen blaue, unlösl. Verbindungen. $AgNO_3$ fällt anfangs einen dunkelblauen Körper, der bei weiterem Zusatze des Fällungsmittels schmutzig weiss wird, von verd. HNO_3 in der Kälte nicht verändert, von NH_3 mit schmutziggelber, allmählich dunkler werdender Farbe gelöst wird. Die ammoniakalische Lsg. scheidet nach einiger Zeit Ag aus. Durch Alkalien und deren Karbonate und Bikarbonate und durch NH_3 wird aus der Lsg. dieses Berlinerblaus $Fe_2(OH)_6$ abgeschieden und gleichzeitig das entsprechende Alkali- bezw. Ammoniumferrocyanid gebildet. Diese Reaktionen sind dieselben, ob das lösl. Berlinerblau aus Ferrocyankalium und einem Ferrisalze oder aus Ferricyankalium und einem Ferrosalze dargestellt ist. Ueber ältere Ansichten über die Konstitution des lösl. Berlinerblau siehe Liebig (Handw. d. Ch. I. Aufl. **1**. 78; Berzelius, Kekulé, Lehrb. d. org. Ch. 1861. **1**. 327).

Darstellung nach Brücke (J. **1866**. 288): 1 Thl. Fe_2Cl_6 wird in 10 Thln. H_2O gelöst und nach Zusatz des doppelten Vol. einer ges. Lsg. von Na_2SO_4 zu einem gleichen Vol. einer Lsg., welche in 1000 Thln. 217 Thle. $K_4Fe(CN)_6$ enthält, gegossen. Der Niederschlag wird bis zur beginnenden Lsg. mit H_2O gewaschen und im trockenen Zustande aufbewahrt. Darstellung nach Reindel (D. **190**. 239): Man setzt zur Auflsg. von 1 Thl. Eisendraht in Königswasser eine Lsg. von 7,5 Thln. $K_4Fe(CN)_6$ und etwas Alk., wäscht mit wenig H_2O und trocknet das Produkt.

Ein lösl. Berlinerblau unbekannter Konstitution und Zusammensetzung entsteht durch Auflsg. von Ferriferrocyanid in Oxalsäure. Davon verschieden ist die violette Lsg. von Ferriferrocyanid in wein-

saurem Ammonium und wahrscheinlich mit keinem der vorhergehenden identisch ist jener Körper, welcher in Form einer rein blauen Lsg. erhalten wird, wenn man gewöhnliches unlösl. Berlinerblau mit HCl oder verd. H_2SO_4 1 bis 2 Tage stehen lässt, nach Abgiessen der Säure und wiederholtem Waschen mit H_2O mit 1/6 Thl. Oxalsäure verreibt und die zur Lsg. nöthige Menge H_2O allmählich hinzufügt. Hierzu eignet sich frisch gefälltes Berlinerblau besser als alt gewordenes oder trockenes.

Williamson's Blau $K_2Fe_4(CN)_{12}$ ist mit dem lösl. Berlinerblau (Dikaliumferriferrocyanid) gleich zusammengesetzt und liefert wie dieses mit KOH Eisenhydroxyd und Ferrocyankalium, ist jedoch in H_2O unlösl. Es zeigt nicht den kupferrothen Glanz des gewöhnlichen Berlinerblaus. Vielleicht ist es identisch mit Skraup's durch Alk. unlösl. gewordenem lösl. Berlinerblau. Es entsteht aus Kaliumferroferrocyanid, dem weissen Rückstande von der Blausäurebereitung, durch Einwirkung fast siedender verd. HNO_3 (Williamson l. c.) nach: $2K_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + O = K_2Fe_4(CN)_{12} + K_2O$.

Diammoniumferriferrocyanid $(NH_4)_2(\overset{IV}{Fe_2})[Fe(CN)_6]_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ ist beständiger als die entsprechende Kaliumverbindung und wird aus ihrer wässerigen Lsg. durch Alk. nicht gefällt.

Ammoniakalisches Berlinerblau $(\overset{VI}{Fe_2})_2[Fe(CN)_6]_3 + 6NH_3 + 9H_2O$ entsteht bei Oxydation des weissen, aus ammoniakalischer Lsg. von $FeCl_2$ durch $K_4Fe(CN)_6$ gefällten Niederschlages an der Luft und Entfernung des gleichzeitig gebildeten Eisenhydroxyds durch Digestion mit weinsaurem NH_4 als blauviolettes, auch bei 160° kein NH_3 abgebendes Pulver. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Berlinerblau in weinsaurem NH_4 unlösl. (Monthiers, Berz. J. **27**. 172). Kann als Ferriammoniumferriferrocyanid $(NH_3fe)_6(\overset{VI}{Fe_2})[Fe(CN)_6]_3$ angesehen werden ($fe = \frac{1}{6}(\overset{VI}{Fe_2})$). Gibt beim Kochen mit Alkalien $Fe_2(OH)_6$, NH_3 und Alkaliferrocyanid.

Ferroferriferrocyanid $(\overset{VI}{Fe_2})\overset{II}{Fe}[Fe(CN)_6]_2$ entsteht durch Fällung von Ferrocyankalium mit einem Gemenge einer Lsg. eines Ferro- und eines Ferrisalzes und ist mit Turnbull's Blau, d. i. dem durch Ferrosalze in Ferricyankalium entstehenden Niederschlage identisch. Es entsteht auch aus Dikaliumferriferrocyanid, das intermediär sowohl bei der Darstellung des blauen Körpers aus Ferro- wie aus Ferricyankalium entsteht, durch Ferrosalze (Skraup, siehe oben bei Dikaliumferriferrocyanid). Es ist dem Berlinerblau des Handels sehr ähnlich und bildet wohl auch dessen Hauptbestandtheil. Es besitzt eine schönere Farbnuance und stärkeren Kupferglanz als der Handelsfarbstoff, ist unlösl. in H_2O und verd. Säuren, löst sich hingegen (nach vorheriger Digestion mit verd. Mineralsäuren?) in Oxalsäure. Durch KOH geht es in hydratisches Eisenoxyduloxyd und Ferrocyankalium über (Skraup, Schorlemmer l. c., Wyrubow, J. **1976**. 311; Reindel l. c.).

Käufliches Berlinerblau besitzt je nach der Darstellungsweise verschiedene Zusammensetzung und dürfte wohl immer ein Gemenge von Ferroferriferrocyanid $Fe_5(CN)_{12}$, Ferriferrocyanid $Fe_7(CN)_{18}$ mit Kaliumeisenferrocyaniden sein. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Farbstoffe führen verschiedene Namen. Pariserblau, das reinste Prä-

parat, wird durch Fällen von gelbem Blutlaugensalze mit Ferrinitrat oder Eisenchlorid im Ueberschusse und Trocknen bei 76 bis 90° gewonnen und in festen Stücken von erdigem Bruche, beim Reiben lebhaften Kupferglanz annehmend, oder auch als Teig in den Handel gebracht. So dargestellt besteht es vorwiegend aus $Fe_7(CN)_{18}$. War das zur Fällung verwendete Ferrisalz von Ferrosalz begleitet, so entsteht in entsprechender Menge nebenher $Fe_5(CN)_{12}$. Da man das benöthigte Ferrisalz durch Oxydation von $FeSO_4$ mit HCl und Cl oder Chlorkalk erhält, wäre es rationeller, geradezu auf die Verbindung $Fe_5(CN)_{12}$ hinzuarbeiten, um so mehr, als nach Raymond durch Fällung von $K_4Fe(CN)_6$ mit einem Gemenge von $(\overset{VI}{Fe_2})$- und $\overset{II}{Fe}$-Salz ein besonders schönes Blau erhalten wird. Oft oder zumeist wird der bläulichweisse Niederschlag von Kaliumferrocyanid $K_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6$, welcher durch $FeSO_4$ aus einer Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ gefällt wird, durch Behandlung mit Cl in der Kälte oder verd. HNO_3 in der Wärme in $Fe_5(CN)_{12}$ oder bei weitergehender Oxydation in $Fe_7(CN)_{18}$ übergeführt. Genauere Vorschriften für die Fabrikation von Berlinerblau siehe bei Fleck in Bolley-Birnbaum's Handb. d. chem. Technol., Fabr. chem. Prod. aus thier. Abfällen, 2. Aufl. 128; ferner bei Gentele, D. **61**. 289 und 452; Habich, D. **138**. 295. Die als Berlinerblau, Hamburgerblau, Erlangerblau, Mineralblau u. s. w. im Handel befindlichen Produkte werden aus Pariserblau durch Zumischung von Thonerde, gebranntem weissen Thon, Schwerspath, Gips, Stärke, Jodstärke hergestellt. Das Turnbullsblau des Handels wird aus mit unterchlorigsaurem Natrium und HCl versetztem Ferrocyankalium, d. i. aus rothem Blutlaugensalz durch Fällung mit $FeSO_4$ gewonnen. Statt des reinen Blutlaugensalzes wird in der Berlinerblaufabrikation zumeist die rohe, aus der Schmelze von Blut und thierischen Abfällen mit Pottasche dargestellte Blutlauge verwendet, auch benutzt man die im Gaswasser und in der Laming'schen Masse der Leuchtgasfabriken enthaltenen Ferrocyanverbindungen.

Das Berlinerblau wurde durch einen Zufall 1704 vom Farbenkünstler Diesbach in Berlin entdeckt, als er ein bereits zur Reinigung von Dippel'schem Thieröle gebrauchtes Aetzkali mit einer $FeSO_4$ enthaltenden Flüss. zusammenbrachte. Dippel stellte das Blau durch Calciniren von Blut mit KOH und Fällen der hieraus dargestellten Lauge mit $FeSO_4$ dar. Die ersten genaueren Angaben über die Gewinnung des Pigments veröffentlichte 1724 Woodward. John Brown und Geoffroy (1725) führten statt des Blutes andere N-haltige thierische Abfallstoffe ein (Kopp, Gesch. d. Ch. **4**. 396).

Basisches Berlinerblau, nach Berzelius eine Verbindung von einem Aequivalent Berlinerblau und einem Aequivalent Eisenoxyd, entsteht durch Einwirkung von Luft auf den weissen, aus $K_4Fe(CN)_6$ und $FeSO_4$ erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag vielleicht nach: $6K_2\overset{II}{Fe}Fe(CN)_6 + 3O - 3H_2O = 3K_4Fe(CN)_6 + (\overset{VI}{Fe_2})_2[Fe(CN)_6]_3 + Fe_2(OH)_6$. Das Produkt, ein dunkelblaues Pulver, ist nach genügendem Auswaschen in H_2O vollkommen lösl. und wird aus der wässerigen Lsg. durch Salze, weniger leicht durch Alk. gefällt. Es bleibt auch nach dem Eintrocknen lösl. Verd. Mineralsäuren entziehen der Substanz Fe in der Ferriform und hinterlassen gewöhnliches Berlinerblau.

Berlinergrün, Pelouze's Grün $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$ entsteht beim Einleiten von überschüssigem Cl in Lsg. von gelbem Blutlaugensalz, ist daher in den ersten Krystallisationen von rothem Blutlaugensalz enthalten (Pelouze, A. ch. **62**. 69). Bildet sich auch bei längerem Erhitzen von lösl. Berlinerblau mit verd. HNO_3 (Williamson, A. **57**. 232) oder bei längerem Stehen von angesäuerten Lsgn. des gelben oder rothen Blutlaugensalzes. Der grüne Niederschlag wird zur Reinigung wiederholt mit konz. HCl ausgekocht. Gegen Cl und konz. HCl beständiger als Berlinerblau. Liefert mit Kalilauge $Fe_2(OH)_6$, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Nach Pelouze ist die Verbindung Eisencyanürcyanid $Fe(CN)_2.Fe_2(CN)_6$, nach Kekulé (Lehrb. d. org. Ch. **1**. 332) $Fe_{13}(CN)_{36} = 3Fe(CN)_2.5Fe_2(CN)_6$. Erlenmeyer (Lehrb.) sieht sie als Ferroferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure an: $\overset{II}{Fe_3}(\overset{VI}{Fe})_2[Fe(CN)_6]_6$.

Lösliches Berlinergrün (?) wird als dunkelgrüne Flüss. erhalten, wenn man hydratisches Eisenoxyduloxyd mit wässeriger Blausäure übergiesst (Lefort, J. **1869**. 267).

Superferricyankalium $K_2Fe(CN)_6 = K-(CN)_3=Fe=(CN)_3-K$. Nach der Gleichung $6K_3Fe(CN)_6 = KClO_3 + 6HCl = 6K_2Fe(CN)_6 + 7KCl + 3H_2O$ werden 50 g $K_3Fe(CN)_6$ mit 4 g $KClO_3$ in 100 ccm H_2O gelöst und in die erw. Flüss. 18 g HCl vom SG. 1,196, verd. mit dem dreifachen Vol. H_2O eingetragen und erh., bis der anfänglich schwarzgrünen Färbung eine röthliche, galläpfeltintenähnliche gefolgt und unter geringer Gasentwickelung der Geruch von Chlorcyan aufgetreten ist. Nach 24 Stunden wird filtr. und das Filtr. mit mehr als dem gleichen Vol. starken Alk. versetzt. Die ausgeschiedene schwarze theerige Masse wird 10 bis 12mal in H_2O gelöst und mit Alk. umgefällt, schliesslich im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet (Skraup, A. **189**. 368; Bong, Bl. **23**. 231). Bong erhielt die Verbindung durch Einwirkung von $KClO_3$ und H_2SO_4 auf gelbes Blutlaugensalz in mit K_2SO_4 verunreinigtem, scheinbar kryst. Zustande, Städeler gleichfalls unrein aus $K_3Fe(CN)_6$ und J. (A. **151**. 22). Das Salz ist anscheinend nicht krystallisirbar, von schwarzvioletter Farbe und wenn rein von schwarzem, sonst schwarzgrünem Strich, in H_2O sehr leicht, in absol. Alk. fast nicht lösl., reagirt neutral und riecht fest wie in Lsg. stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch und ungemein zersetzlich, so dass es sich nicht unverändert aufbewahren lässt. Beim Kochen der wässerigen Lsg. entsteht dunkles $Fe_2(OH)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$, mit HCl gekocht anscheinend Berlinergrün. Mit KOH in der Hitze entsteht $Fe_2(OH)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$ und KCNO, mitunter auch kein $K_3Fe(CN)_6$, niemals KCN. Natriumamalgam liefert Alkaliferrocyanid, in alkalischer Lsg. unter Abscheidung von $Fe_2(OH)_6$, in saurer unter Bildung eines blauen, unlösl. Körpers. Mit HNO_3 oder KNO_2 entsteht in der Wärme Nitroprussidkalium: $K_2Fe(CN)_6 + KNO_2 = K_2Fe(CN)_5NO + KCNO$. Ferrosalze färben charakteristisch bläulichgrün. Die Fällung liefert mit KOH Eisenoxyduloxyd, $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$.

Melloneisen $Fe_3C_9N_{13}$ (Claus, A. **99**. 49) entsteht beim Erhitzen von $Fe(CNS)_2$ (Claus, A. **99**. 49).

Nitroprussidverbindungen werden die Salze der Nitroprussidwasserstoffsäure $H_2Fe(CN)_5NO$ genannt.

Nitroprussidwasserstoff $H_2Fe(CN)_5NO$ wird aus dem Ag-Salze durch HCl oder dem Ba-Salze durch H_2SO_4 gewonnen. Dunkelrothe, monokline, zerfliessliche Kryst., llösl. in H_2O, Alk., Ae. Die rothe, wässerige Lsg. reagirt stark sauer; sie zersetzt sich beim Kochen (Playfair, Phil. Transact. **1849**. II. 477; Phil. Mag. [3] **36**. 197, 271, 348; J. pr. **50**. 36; A. **74**. 325). Reaktionen siehe beim Na-Salze. Darstellungsmethoden von Nitroprussidsalzen ausser den unten angegebenen auch bei Prudhomme (Ch. C. **1890**. II. 784).

Nitroprussidkalium $K_2Fe(CN)_5.NO + 2H_2O$, dunkelrothe, monokline Kryst., lösl. in 1 Thl. H_2O von 16°, Darstellung wie beim Na-Salze oder aus Nitroprussidkupfer und KOH (Playfair; vergl. Enz, Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. **2**. 239). Bildet sich auch beim Behandeln von rothem Blutlaugensalz mit NO_2 oder N_2O_3 (Bunge, Z. **1866**. 82; Hadow, Z. **1866**. 579), bei Einwirkung von KNO_2 auf den Niederschlag, welchen KCN in $FeSO_4$ hervorruft (Städeler, A. **151**. 1) und bei Einwirkung von KCN oder $Hg(CN)_2$ auf die Eisennitrosulfonsäuren, bezw. deren Kaliumsalze (Roussin, A. **107**. 124; Pavel, siehe III. S. 341). Reaktionen wie die des Na-Salzes.

$\mathbf{K_2Fe(CN)_5NO + 2KOH}$, hellgelb, llösl. in H_2O, wlösl. in Alk., wird aus der wässerig alkoholischen Lsg. des Nitroprussidkaliums auf Zusatz von Aetzkali gefällt (Playfair).

Nitroprussidnatrium $Na_2Fe(CN)_5NO + 2H_2O$ (Playfair, A. **84**. 317; Kyd, A. **84**. 340). Man erh. 4 Thle. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 5,5 Thln. käufl. mit dem gleichen Gewichte H_2O verd. HNO_3, bis $FeSO_4$ in einer Probe keine blaue Fällung bewirkt, entfernt den freiwillig nach dem Erkalten, und später nach Eindampfen auskryst. Salpeter, neutralisirt mit Na_2NO_3 und verdunstet bis zur Kryst. (Overbeck, J. **1852**. 438). Die Abscheidung des KNO_3 kann nach Roussin (J. **1852**. 438) durch Zusatz von Alk. zur sauren Flüss. vollständiger gemacht werden. Weith (A. **147**. 337) lässt eine verd. Lsg. von $Na_4Fe(CN)_6$, KNO_2, Fe_2Cl_6 und verd. H_2S_4O, wobei anfangs entstandenes Berlinerblau sich bald mit brauner Farbe löst, mehrere Tage lang in der Kälte auf einander einwirken, bis weder Ferro- noch Ferricyanverbindungen nachweisbar sind, fällt mit $CuSO_4$ und zerlegt das Nitroprussidkupfer durch die eben zureichende Menge NaOH oder $NaCO_3$. Beilstein findet die Anwendung eines Ferrosalzes rationeller (Beilstein, Org. Chem. **1881**. I. 681); $5Na_4Fe(CN)_6 + FeSO_4 + 6NaNO_2 + 6H_2SO_4 = 6Na_2FeNO(CN)_5 + 4Na_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$.

Rubinrothe, monokline (Playfair), rhombische (Rammelsberg, J. **1852**. 439) Prismen, SG. 1,6896 bei 25° (Clarke, J. **1877**. 43), 1,713 bis 1,731 (Schröder, B. **13**. 1073), luftbeständig, lösl. bei gewöhnlicher T. in 2,5 Thln. H_2O, verliert bei 100° kein H_2O. Die wässerige Lsg. zersetzt sich schon im Dunkeln allmählich, rasch im Sonnenlichte unter Abscheidung eines blauen Niederschlages, scheidet, elektrolysirt, ein Gas und Berlinerblau ab und liefert in der Kochhitze $Fe_2(OH)_6$, NaOH, $NaNO_2$ und $Na_4Fe(CN)_6$ (Städeler, A. **151**. 17), Sn oder Zn und HCl wirken nicht, H_2S unter Bildung von Berlinerblau, S und $Na_4Fe(CN)_6$. In saurer Lsg. gegen Oxydationsmittel wie Cl, Br, $KMnO_4$ ziemlich beständig. Wirkt in alkalischer Lsg. kräftig oxydirend. Liefert wie alle lösl. Nitroprusside mit lösl. Metallsulfiden,

aber nicht mit H_2S, noch bei sehr grosser Verdünnung und auch bei Gegenwart von freiem Alkali eine schöne purpurrothe Färbung, die rasch in Blau und dann in einen missfarbigen Ton übergeht. Die Reaktion wird als empfindliches Erkennungsmittel für Alkalisulfide verwendet, auch zum Nachweise von freiem Alkali, welches zu diesem Behufe durch Einleiten von H_2S in Sulfid umgewandelt wird. Auch organische Basen und alkalisch reagirende Salzlsgn. wie Na_2CO_3, Borax, Na_2HPO_4 geben nach Behandlung mit H_2S eine ähnliche Färbung mit Nitroprussidnatrium (Oppenheim, J. **1860**. 235). Calciumsulfidlsg. wird nur in konz. Zustande gefärbt, in verd. nicht, weil in dieser Dissociation zu $Ca(OH)_2$ und H_2S eingetreten ist (Béchamp, Z. **1866**. 382). Die färbende Substanz kann, jedoch nur in unreiner Form, fest abgeschieden werden (Playfair, Oppenheim, J. pr. **81**. 305; Filhol, N. Rep. Pharm. **24**. 242).

Nitroprussidammonium $(NH_4)_2Fe(CN)_5NO$ (bei 100° getrocknet) aus Nitroprussideisen durch NH_3 (Playfair).

Nitroprussidcalcium $CaFe(CN)_5NO + 4H_2O$ aus dem überschüssigen Fe- oder Cu-Salze durch Kalkmilch; dunkelrothe, glänzende, monokline Krystalle, in H_2O llösl., leicht zersetzlich (Playfair).

Nitroprussidbarium $BaFe(CN)_5NO + 6H_2O$, quadratische Krystalle aus dem Cu-Salze und $Ba(OH)_2$. Verliert bei 100° $4H_2O$ (Playfair).

Nitroprussidzink $ZnFe(CN)_5NO$, lachsfarbiger Niederschlag (Playfair).

Nitroprussidcadmium $CdFe(CN)_5NO$ aus $Cd(NO_3)_2$ und Nitroprussidkalium; fleischfarbiger Niederschlag (Norton und Joslin, Am. **10**. 222).

Nitroprussidkupfer $CuFe(CN)_5NO + 2H_2O$, blassgrüner Niederschlag, wird am Lichte schiefergrau (Playfair). In H_2O fast unlösl.

Mercuronitroprussid $Hg_2Fe(CN)_5NO$, amorpher Niederschlag (Norton und Joslin l. c.).

Nitroprussidsilber $Ag_2Fe(CN)_5NO$, fleischfarbiger Niederschlag, in H_2O und in HNO_3 unlösl., lösl. in NH_3, welches beim Verdunsten eine Doppelverbindung in farblosen, leicht zersetzlichen Krystallen hinterlässt.

Ferrorhodanid, Eisenrhodanür $Fe(CNS)_2 + 3H_2O$, aus Fe und wässeriger Rhodanwasserstoffsäure; grosse, schiefe, rhombische Prismen, lebhafter grün als $FeSO_4$, llösl. in H_2O, Alk. und Ae., färbt sich an der Luft schnell roth, gibt beim Erhitzen CS_2 und Melloneisen (Claus, A. 99. 49).

Ferrirhodanid, Eisenrhodanid $Fe_2(CNS)_6 + 6H_2O$, aus $Fe_2(OH)_6$ und HCNS oder durch Wechselwirkung von wasserfreiem $Fe_2(SO_4)_3$ und KCNS unter Alk.; schwarzrothe Würfel, llösl. in H_2O, Alk., Ae. (Claus, A. **99**. 49). Die Lsg. ist intensiv blutroth (empfindliche Reaktion auf $\overset{VI}{Fe_2}$), wird jedoch durch viel H_2O entfärbt unter Bildung eines unlösl., braunen, basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben die Färbung des Eisenrhodanid auf, auch Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Milchsäure. Die durch die letztgenannten organischen Säuren entfärbte Lsg. wird durch HCl wieder roth (Claus). Die Reaktion auf Ferrisalze vermittelst lösl. Rhodanide ist nur bei grossem Ueberschusse der letzteren und bei Gegenwart freier Mineralsäure (ausser H_3PO_4) empfindlich. Hierbei bildet sich jedoch nicht Eisenrhodanid, sondern je nach dem angewandten lösl.

Rhodanid und seiner Menge das eine oder das andere der nachfolgenden Doppelsalze (Krüss, A. 260. 202). Diese Ferridoppelrhodanide werden durch Ae. zersetzt, wobei in den letzteren nur $Fe_2(CNS)_6$ übergeht. Magnanini (O. 8. 1) findet mit Gladstone, dass die Färbung einer gemischten, wässerigen Lsg. von Fe_2Cl_6 und KCNS zunimmt, wenn ein Ueberschuss eines der beiden Salze hinzugefügt wird, und dass es sich hierbei um die umkehrbare Reaktion $Fe_2Cl_6 + 6KCNS \rightleftarrows Fe_2(CN)_6 + 6KCl$ handelt.

$Fe_2(CNS)_6 . 18KCNS + 4H_2O$, grosse, dunkel violettrothe, so lange trocken, cantharidengrün schillernde, rhombische Prismen, sehr hygroskopisch. Wird durch Ae. zerlegt (Krüss).

$Fe_2(CNS) . 6KCNS + 4H_2O$, kleine, hexagonale Prismen, äusserst hygroskopisch, mehr orangeroth, ohne Flächenschimmer (Krüss).

$Fe_2(CNS)_6 . 13KCNS + 8H_2O$, Rhomboëder und hexagonale Prismen, beständiger und weniger hygroskopisch als das K- und NH_4-Salz (Krüss).

$Fe_2(CNS)_6 . 18LiCNS + H_2O$, ungemein zerfliesslich, sonst dem K-Salze ähnlich (Krüss).

$Fe_2(CNS)_6 . 18NH_4CNS + 8HO$, gleicht dem K-Salze (Krüss).

$Fe_2(CNS)_6 . 6NH_4CNS$, gleicht dem analogen K-Salze (Krüss).

Carbonylferrocyankalium $K_3FeCO(CN)_5$ erhielt Müller (C. r. 104. 992) aus dem violetten Niederschlag, der auf Zusatz von Fe_2Cl_6 zu den bei der Herstellung von Berlinerblau nach dem Verfahren von Ortlieb und Müller (J. 1884. 1740) abfallenden Mutterlauge entsteht. Einen ähnlichen Niederschlag erhielt Schützenberger durch Fällung einer Lsg. von Cyankalium, welches bei der Verarbeitung von Gasreinigungsrückständen erhalten worden war. Müller nimmt darin das Radikal $Fe\langle\begin{matrix} CO- \\ | \\ (CN)_5\equiv \end{matrix}$ an. Vergl. III. S. 365.

Eisen und Silicium.

Geschmolzenes Fe nimmt aus Silikaten Si auf. Daher ist alles technische Fe mehr oder weniger Si-haltig (siehe bei Roheisen, Stabeisen und Stahl); Gusseisen kann davon bis zu 5% enthalten. Durch Zusammenschmelzen von Fe mit Si erhielten Deville und Caron eine dem Gusseisen oder dem Stahl ähnliche (C. r. 45. 163), Winkler nur eine gesinterte Masse.

Fe_2Si (Hahn, A. 129. 57). Das aus 40 g reduzirtem Fe, 150 g NH_4Cl und 80 g NaCl durch Schmelzen dargestellte Natriumferrochlorid wird mit 5 g Si und 25 g Na unter $CaFl_2$ zusammengeschmolzen; weisser, wohlgeflossener, spröder Regulus, vom SG. 6,611, in HCl lösl.

FeSi, mit der vorhergehenden Verbindung gemengt ($8FeSi + Fe_2Si$), entsteht aus derselben Menge Natriumferrochlorid, 60 g Na_2SiFl_6 und 45 g Na bei Nickelschmelzhitze als schwach magnetische, unkryst. Masse, von homogenem Bruche, schwach magnetisch, SG. bei 19° 6,239 (Hahn).

$FeSi_2$ hinterbleibt in einer Menge von 1,7% beim Lösen von Fe_2Si in Flusssäure in Form kleiner, metallisch grauer Kryst., unlösl.

in HFl und in H_2SO_4, unveränderlich beim Glühen in O, durch schmelzendes Na_2CO_3 zersetzbar (Hahn).

20 Thle. Gussstahl, 60 Thle. Na_2SiFl_6, 20 Thle. Na und 60 Thle. Zn unter NaCl im Gebläseofen geschmolzen, lieferten einen harten und spröden, wohlgeflossenen, magnetischen Regulus vom SG. 7,018 bei 17°, in seinen Eigenschaften ähnlich dem von Wöhler dargestellten Siliciummangan.

Ferroorthosilikat Fe_2SiO_4 findet sich natürlich als Fayalith, derb kryst., bildet die Rohschlacke vom Eisenfrischen. Rhombisch, SG. 4,2 (Gmelin, P. A. **51.** 160; Rammelsberg, Handb. d. Min. Ch. **1875.** 435; Rothe, J. pr. **78.** 222; Mitscherlich, A. ch. **24.** 359; Kerl und Metzger, J. **1853.** 722).

Basisches Ferroorthosilikat $4FeO.SiO_2$ bildet die beim Puddeln des Eisens fallende Garschlacke; eisenschwarze, krystallinische Masse. Gibt, mit C oder Roheisen geglüht, Schmiedeeisen und Ferroorthosilikat (Zobel, D. **154.** 111).

Ferrometasilikat $FeSiO_3$, wasserfrei, natürlich als Grünerit, findet sich in der Hochofenschlacke; $FeSiO.6H_2$, natürlich als Chlorophäit.

Basisches Ferroferrisilikat $3FeO.Fe_2O_3.2SiO_2.3H_2O$ findet sich natürlich als Cronstedtit.

Ferrisilikate: $4Fe_2O_3.9SiO_2.18H_2O$, Hisingerit,
$Fe_2O_3.3SiO_2.5H_2O$, Chloropal,
$2Fe_2O_3.9SiO_2.2H_2O$, Anthosiderit u. s. w.

In vielen natürlichen Doppelsilikaten spielt Fe in der Ferroform dieselbe Rolle, wie die Alkalien, Ca, Sr, Ba, Mg u. s. w., in der Ferriform dieselbe, wie das Al. Eine Aufzählung zahlreicher solcher Fe-Doppelsilikate findet sich in Gmelin-Kraut. 1875. III. 403 u. f.

Kaliumferrimetasilikat, Eisenfeldspath $K_2SiO_3.Fe_2(SiO_3)_3$ erhielten Hautefeuille und Perrey (C. r. **107.** 1150) durch monatelanges Schmelzen von 78 Thln. Kaliumvanadat, 10 Thln. Salpeter, 18 Thln. SiO_2 und 8 Thln. Fe_2O_3 im Platintiegel bei 700°, Waschen mit H_2O, Behandeln mit kalter, starker Alkalilauge und Schlämmen in Form bernsteingelber, klinorhombischer Krystalle, in Winkeln und Zwillingsbildungen meist mit dem Kalifeldspath, zuweilen mit dem Mikroklin übereinstimmend.

Eisen und Kalium.

Kaliumferrit, Kaliumoxydeisenoxyd $K_2O.Fe_3O_3$ (?). 1 Mol. Fe_2O_3 treibt beim Schmelzen mit K_2CO_3 1 Mol. CO_2 aus (v. Schaffgotsch, A. **43.** 117); das hierbei entstehende Kaliumferrit, eine leberbraune Masse, ist nicht unzersetzt isolirbar, da es beim Waschen mit H_2O dissociirt und an der Luft CO_2 anzieht. Salm-Horstmar (J. pr. **55.** 349) erhielt aus der Schmelze durch Lösen und Auswaschen mit NH_4Cl-Lsg. ein Produkt mit 0,8 Mol. K_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3. Das von Mitscherlich durch Schmelzen von Eisenhydroxyd mit K_2CO_3 erhaltene messinggelbe, undeutlich kryst. Kaliumferrit, besass nach Waschen mit NH_4Cl-Lsg. die Zusammensetzung $3K_2O.4Fe_2O_3$ (Mitscherlich, Berlin 1835 2. 221; s. auch Chodnew, J. pr. **28.** 221).

Kaliumferrat K_2FeO_4. Man glüht längere Zeit Fe_2O_3 mit KOH bei Luftzutritt. $Fe_2O_3 + 4KOH + 3O = 2K_2FeO_4 + 2H_2O$ (Becquerel, A. ch. 51. 105; Frémy, J. Pharm. 27. 97; J. pr. 26. 108; C. r. 12. 23; 14. 424; 15. 1106; 16. 187; A. 40. 261; 44. 254; J. pr. 26. 108); schon von Ekeberg wurde beim Schmelzen von Gadolinit mit KOH eine amethystrothe Lsg. bemerkt (Scherer's J. 9. 607), die möglicherweise (?) K_2FeO_4 enthielt. — Man glüht eine Mischung von K_2O_2 und Fe_2O_3 (Fremy, A. ch. [3] 12. 361). — Man glüht Fe_2O_3 mit KNO_3 und KOH kurze Zeit so heftig, dass in der Schmelze alles intermediär entstandene KNO_2, welches beim Erkalten und Auflösen K_2FeO_4 reduziren würde, zersetzt wird (Frémy). Smith (Phil. Mag. J. 23. 217) empfiehlt feines Pulver von Fe_2O_3 mit dem vierfachen Gewichte KNO_3 in einen Tiegel von doppeltem Fassungsraume, nachdem derselbe bis auf einen Ausweg verkittet worden, bis eben zum Rothglühen ca. zwei Stunden zu erh. Frémy wirft eine Mischung von feinem Eisenpulver mit dem doppelten Gewichte KNO_3 in einen Tiegel, dessen Boden und unmittelbar angrenzende Theile dunkelroth glühen und nimmt aus dem Feuer, sobald die Verpuffung an einer Stelle der Schmelze begonnen hat; sie setzt sich dann freiwillig fort. Bei zu hoher T. wird das gebildete K_2FeO_4 wieder zersetzt (Trommsdorff, N. Br. Arch. 29. 104; vergl. auch Wackenroder ibid. 33. 41; Vorlesungsversuch Hofmann, B. 2. 239). Die rothviolette Farbe der wässerigen Lsg. der Eisensalpeterschmelze war bereits Stahl (Specimen Becherianum, 1702) bekannt. — Man giesst unter heftigem Schütteln zu einer Lsg. von 5 Thln. KOH in 8 Thn. H_2O 0,2 Vol. Fe_2Cl_6 von 16° B. und leitet unterhalb 50° einen raschen aber nicht überschüssigen Cl-Strom durch (Merz, J. pr. 101. 168) oder vertheilt $Fe_2(OH)_6$ in sehr konz. Kalilauge und behandelt mit Cl bis zur Lsg. des Eisenhydroxyds (Frémy). — Man elektrolysirt mit 6 Grove'schen Elementen möglichst konz., eisgekühlte Kalilauge, wobei die beiden Elektroden. Gusseisen und Pt, durch ein Diaphragma getrennt sind (P. A. 54. 373; Rose, P. A. 59. 315). Die nach einer der vorstehenden Methoden erhaltenen rothen wässerigen Lösg. scheiden, wenn genügend reich an K_2FeO_4, auf Zusatz von KOH festes Salz als schwarzrothes Pulver aus, das auf porösen Thontellern zu trocknen ist (Frémy). Wenn man nach Smith 1 Thl. Fe_2O_3 nur mit 2 Thle. KNO_3 erh., so liefert die Schmelze eine grüne Lsg., die jedoch immer von dem rothen Salze enthält. Hier scheint eine O-ärmere Säure des Fe als Salz vorzuliegen. Denn die grüne Flüss. geht durch oxydirende Agentien, wie z. B. Cl in eine rothe Lsg. über. Auf Zusatz von Säuren entwickelt sie O und wird roth, späterhin entfärbt. (Ist diese Beobachtung vielleicht auf einen Mn-Gehalt des verwendeten Fe_2O_3 zurückzuführen?) Foster (B. 1879. 135 und 846) beobachtete die Bildung von eisensauren Salzen bei Einwirkung einer heissen, stark alkalischen Lsg. von NaClO auf Ferrocyankalium, Eisensalze oder Eisenhydroxyde (vergl. Bloxam, Ch. N. 54. 43).

Die nur in dünner Schicht durchsichtige, satt amethystrothe oder kirschrothe Lsg. des K_2FeO_4 zersetzt sich um so leichter, je verd. sie ist, unter Entwickelung von O und Abscheidung von hydratischem Fe_2O_3 (Frémy). Verdünnung mit Kalium- oder Natriumsalzlsgn. fördern die Zersetzung weniger als H_2O, KOH und unterchlorigsaure Salze

verzögern sie. In der Wärme erfolgt sie rascher, beim Kochen sehr rasch. Am haltbarsten scheinen die mittelst K_2O_2 erhaltenen Lsgn. zu sein. K_2FeO_4 in Lsg. gibt mit HNO_3 und H_2SO_4 die K- und Ferrisalze dieser Säuren und O (Frémy). Reduzirend wirken HCl unter Entwickelung von Cl (Smith), SO_2 unter Bildung von Eisenhydroxyd und K_2SO_4 (Rose), H_2S auf die verd. Lsg. unter Bildung von FeS (Wackenroder), auf die konz. Lsg. unter Bildung einer schwarzen, sich in H_2O mit grüner Farbe lösenden Masse (Rose), NH_3 unter Bildung von N, ebenso Ammoniumsalze, organische Substanzen.

Eisen und Natrium.

Natriumferrit, Natriumoxydeisenoxyd $Na_2O.Fe_2O_3$ (Salm-Horstmar), von Schaffgotsch (l. c.) wie oben dargestellt; leberbraune Masse von fettglänzendem muscheligem Bruche. Aus Eisenhydroxyd und Na_2CO_3 gewonnen (Mitscherlich l. c.) gleicht es dem Mitscherlich-schen Kaliumferrit. Rousseau und Bernheim (C. r. **106.** 1530) haben einige H-haltige also saure Natriumferrite von komplexer Zusammensetzung in kryst. Form dargestellt: $20Fe_2O_3.32H_2O.3Na_2O$, braunrothe Nadeln oder Blättchen durch 1½stündiges Schmelzen von 2 g bei 100° getrocknetem $Fe_2O_3.2H_2O$ mit 15 g NaOH im Platintiegel vor dem Bunsenbrenner; eine vom Hydrate $Fe_2O_3.H_2O$ durch theilweisen Ersatz des H durch Na sich ableitende Verbindung mit 2,47% Na_2O aus derselben Mischung bei 1100°; eine Verbindung mit 2,9 bis 2,72% NaO, welche sich vom Hydrate $5Fe_2O_3.7H_2O$ durch partiellen Ersatz des H durch Na ableitet, in Form schwarzer Kryst. durch Schmelzen von 2 g $Fe_2O_3.3H_2O$ mit 6 g Na_2CO_3 und etwas NaCl bei Rothglut; ein saures Natriumferrit, welches von $2Fe_2O_3.H_2O$ abzuleiten ist, in Form von Blättern beim Erhitzen von $FeSO_4$ mit NaCl; es enthält 0,87% Na_2O. Das in diesen Verbindungen gefundene H_2O wird wohl erst beim Behandeln der Schmelzprodukte mit H_2O aufgenommen worden sein [1]).

Natriumferrat ist nur in Lsg. bekannt, aus der es durch NaOH nicht abzuscheiden ist.

Eisen und Ammonium.

Ammoniumferrit (?). Der Eisenrost zieht an der Luft immer NH_3 an (Vauquelin).

Eisen und Calcium.

Calciumferrit, Calciumoxydeisenoxyd. Eisenhydroxyd wird mit $Ca(OH)_2$ feucht zusammengerieben und geglüht; matt ockergelb, sehr

[1]) Ueber Kalium- und Natriumferrit, auch über kolloidales und kryst. Eisenhydroxyd vergl. die Arbeit von van Bemmelen und Klobbie (J. pr. [2] **46.** 497), die nicht mehr berücksichtigt werden konnte.

zersetzlich (Salm-Horstmar). Pelouze (A. ch. [3] 33. 5) hat eine Verbindung $4CaO.Fe_2O_3$ durch Fällung der gemischten Lsg. von 4 Mol. $CaCl_2$ und 1 Mol. Fe_2Cl_6 mittelst KOH als gelblichen, beim Kochen der Flüss. weiss werdenden, kalifreien Niederschlag erhalten; nicht unzersetzt zu trocknen, luftempfindlich. Aus säurefreier Lsg. von Fe_2Cl_6 fällt Kalkwasser einen hellleberbraunen Niederschlag (List, B. 1878. 1512), geglüht $CaO.Fe_2O_3$; leicht zerreibliches, dunkelbraunes, magnetisches Pulver.

Eisen und Baryum.

Baryumferrit, Baryumoxydeisenoxyd $BaO.Fe_2O_3$, von List in analoger Weise wie das vorige erhalten, besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Rousseau und Bernheim (C. r. 106. 17, 26) erhielten die Verbindung in klaren braunschwarzen Kryst. durch Erhitzen von $BaFeO_4$ mit einer Mischung von $BaCl_2$, $BaBr_2$ und $Ba(OH)_2$.

Baryumferrat $BaFeO_4 + H_2O$, bei 100° getrocknet. Kaliumferratlsg. wird mit verd. Baryumsalzlsg. gefällt und der voluminöse dunkelpurpurrothe Niederschlag gewaschen (Smith, Wackenroder); wird in höherer T. unter Verlust von H_2O grün, weiter erh. unter Verlust von O entfärbt; wird durch Säuren, auch CO_2, zersetzt (Smith); verd. Essigsäure löst mit rother Farbe, verd. H_2SO_4 blassroth (Wackenroder).

Eisen und Magnesium.

Wasserfreies Magnesiumferrit. Von Deville (C. r. 52. 1264) als $MgO.Fe_2O_3$ beim Erhitzen eines Gemisches von stark geglühtem MgO mit Fe_2O_3 in einem langsamen Strome von HCl (neben Periklas d. i. Eisenoxydulmagnesia) erhalten; reguläre Octaëder, schwarz, widersteht selbst heisser HNO_3. Entsteht auch amorph oder undeutlich kryst. in gesinterten, magnetischen Stücken beim Glühen von List's $MgO.Fe_2O_3 + 4H_2O$. — $2MgO.3Fe_2O_3$ oder $3MgO.4Fe_2O_3$ ist der natürliche in Reguläroctaëdern kryst. Magnoferrit (Rammelsberg, P. A. 107. 451).

Wasserhaltige Magnesiumferrite. $MgO.Fe_2O_3 + 4H_2O$ entsteht, wenn Magnesiamilch aus frisch geglühter MgO so lange mit Fe_2Cl_6 versetzt wird, bis das pulverige MgO sich ganz in einen leberbraunen flockigen Niederschlag verwandelt hat, oder eine Mischung der Lsgn. äquivalenter Mengen von $MgSO_4$ und NaOH wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Fe_2Cl_6 versetzt; die Fällungen werden über H_2SO_4 getrocknet (List, B. 11. 1512). — $6MgO.Fe_2O_3 + 9H_2O$ (?) erhielt Kraut (A. P. [2] 126. 36; J. 1863. 191) durch Eingiessen einer Mischung der Lsgn. von 1 Mol. Ferrisalz und 6 Mol. Mg-Salz in Kalilauge vom SG. 1,1 und Kochen bis zum Weisswerden des Niederschlages; empfindlich gegen CO_2, beim Glühen rostbraun, bei 120° noch weiss, mit $(NH_4)_2S$ erst nach 24 Stunden grün, gegen NH_3 unveränderlich; mit Lsg. von NH_4Cl gekocht, tritt Zerfall in Magnesiumammoniumchlorid und Fe_2O_3 ein. — $6MgO.FeO_3 + 15H_2O$ natürlich als Pyroaurit, hexagonale Tafeln, halbdurchsichtig (Igelström, Jahrb. Min. 1867. 607; vergl. Heddle, Mg. Min. 2. 107).

Eisen und Zink.

Zinkferrit $ZnO.Fe_2O_3$ findet sich natürlich als Franklinit; entsteht bei viertägigem Weissglühen von 1 Thl. Fe_2O_3, 2 Thln. ZnO und 2 Thln. B_2O_3 im Platintiegel und mehrtägiger Digestion der entstandenen schwarzen Masse mit verd. HCl als mikrokryst., schwarzes Pulver; Octaëder, nach Zerreiben tiefbraun, schwach magnetisch, SG. 5,132 bei 15°; etwas härter als Feldspath; lösl. in heisser konz. HCl (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 47; Reich, J. pr. 83. 265); wurde auch von Daubrée (C. r. 39. 153) beim Ueberleiten des Dampfes von Fe_2Cl_6 und $ZnCl_2$ über CaO in der Rothglut erhalten. List (B. **11**. 1512) fällt eine Lsg. äquimolekularer Mengen von $FeCl_2$ und $ZnCl_2$ mit KOH und oxydirt so lange mit Luft, bis kein FeO mehr vorhanden.

Eisen und Blei.

Bleiferrit wird aus Lsg. von Fe_2Cl_6 durch PbO gefällt; stark magnetisch (List).

Eisen und Kupfer.

Wasserfreies Cupriferrit $CuO.Fe_2O_3$ (List), braunschwarz, magnetisch; entsteht durch Glühen von 1 Thl. CuO mit 2 Thln. Fe_4O_3 in inniger Mischung, oder der gemischt eingedampften Nitrate von Cu und Fe oder aus dem

Wasserhaltigen Cupriferrit $CuO.Fe_2O_3 + 5H_3O$ (vakuumtrocken), welches durch Fällen einer äquimolekular gemischten Lsg. von $CuSO_4$ und Fe_2Cl_6 mit Alkali entsteht; voluminöser schmutziggelber Niederschlag, vakuumtrocken ein zimmtbraunes Pulver (List).

Eisen und Silber.

Argentoferrit $Ag_4O.Fe_2O_3$ (mit 2,5% H_2O bei 110° getrocknet); man versetzt eine Lsg. von sehr überschüssigem Silbersalz in NH_3 mit $FeSO_4$, wäscht den Niederschlag, trocknet vorerst im Vakuum, dann bei 100° (Rose, P. A. **101**. 323).

Argentoferroferrit $Ag_4O.2FeO.Fe_2O_3$ wird aus einer schwach ammoniakalischen Silberlsg. durch ungenügende Menge einer Lsg. von $FeSO_4$ gefällt (Fischer, Schw. 56. 361; Rose, P. A. **101**. 323); tiefschwarzer, körniger Niederschlag nimmt unter dem Achat Eisenfarbe an; seine Bildung lässt noch bei 0,0000001facher Verdünnung $FeSO_4$ oder Ag erkennen. Enthält lufttrocken 12,5 bis 13,5%, bei 100° getrocknet 5% H_2O.

Eisen und Bor.

Eisenbor mit 11 und 23% B erhielten Troost und Hautefeuille (B. **1876.** 190) aus den Elementen, wobei 517 bezw. 1611 cal. pro 1 g entwickelt werden (berechnet aus der Wärmetönung der Reaktion mit $HgCl_2$, wobei $FeCl_2$ und H_3BO_3 entsteht). Ueber Nichtexistenz von Eisenbor vergl. die alten Angaben von Arfvedson und von Gmelin (Gmelin, 5. Aufl. 3. 202) bezüglich des von Lassaigne (J. Chim. med. 3. 535) vermeintlich durch Glühen von Ferriborat in H dargestellten Eisenbors.

Ferroborat, blassgelber (Scheele) oder graugrüner (Tünnemann, Kastn. Arch. **20.** 21) Niederschlag aus $FeSO_4$ und Borax; gibt beim Waschen die ganze Borsäure an das H_2O ab (Tünneman).

Ferriborat $Fe_2(BO_2)_6 + 3H_2O$ findet sich natürlich als Lagunit (Bechi, Sill. Am. J. [2] **17.** 129; **19.** 120; J. pr. **61.** 437; **64.** 433). Durch Fällung von Ferrisalzlsgn. mit Alkaliboraten entstehen basische, beim Waschen sich theilweise zersetzende Ferriborate in Form voluminöser Niederschläge (Rose, A. **88.** 225; J. pr. **58.** 382).

Eisen und Mangan.

Manganoferrit $MnO.Fe_2O_3$ (List), erhalten durch Fällung einer äquimolekular gemischten Lsg. von $MnCl_2$ und Fe_2Cl_6 mit KOH und Glühen des entstandenen schwarzbraunen Niederschlages; stark magnetisch. Zwischen Manganoferrit und Magneteisen in der Mitte steht der natürliche Eisenmulm $FeO(MnO).Fe_2O_3$.

Eisenlegirungen.

Eisenantimon, hart, spröde, wenig magnetisch. Eine Legirung mit Fe : Sb = 1 : 2 gibt unter der Feile Funken. Die beiden Metalle können durch blosses Zusammenschmelzen legirt werden oder man schmilzt Grauspiessglanz mit einem Ueberschuss von Fe (Gehlen).

Eisenzinn wird durch Zusammenschmelzen erhalten. Die Legirung aus 2 Thln. Fe und 1 Thl. Sn ist gegen HCl ziemlich widerstandsfähig, weiss, hart und strengflüss. (Deville und Caron, C. r. **46.** 920). Die Legirungen Fe_3Sn, FeSn, $FeSn_2$ sind nur in Königswasser lösl. und kryst. in quadratischen Prismen und Tafeln. Fe_3Sn entstand bei wiederholtem Destilliren von Zinnamalgam in einer schmiedeeisernen Retorte; SG. 8,73. $FeSn_2$ hinterblieb beim Auflösen von Bankazinn in HCl; SG. 7,44, unlösl. in HCl, llösl. in Königswasser, in einer Kerzenflamme verbrennend (Deville, C. r. **46.** 761; Nöllner, A. **105.** 233).

Eisenkalium Fe_3K entsteht beim Glühen von 12 AG. Fe mit 8 MG. Weinstein- und Holzkohlenpulver; sehr hart, schmied- und schweissbar, an der Luft und im H_2O sehr leicht oxydirbar. Ohne Holzkohle ent-

steht Fe_2K mit ähnlichen Eigenschaften (Calvert und Johnson, A. ch. [3] **45**. 454; J. **1855**. 326). Girard und Poulain erhielten (Ch. N. **1870**. 48) durch Einleiten von K-Dampf in geschmolzenes Roheisen eine Eisenkaliumlegirung von ganz ähnlichen Eigenschaften und in analoger Weise

Eisenantimonkalium entsteht bei starkem Glühen von gleichen Theilen Fe, Sb und Weinstein im geschlossenen Tiegel (Serullas).

Eisennatrium, das sich den vorhergehenden Legirungen sehr ähnlich verhält.

Eisenbaryum erhielten Lampadius (Schw. **15**. 146) und Clarke (Gilb. **62**. 374), letzterer durch Schmelzen von 1 Thl. Fe mit 2 Thln. Ba vor dem Knallgasgebläse als spröde, bleifarbige Masse, ersterer aus 1 Thl. BaO, 1 Thl. Fe und 0,25 Thln. Kohlenstaub als an der Luft sehr leicht oxydirbare Legirung.

Eisenmagnesium. Fe wird mit ölfeuchtem MgO durch Erhitzen vor dem Knallgasgebläse in eine metallglänzende, von der Feile nicht angreifbare Legirung umgewandelt (Clarke). Konnte von Parkinson nicht erhalten werden.

Eisenzink entsteht beim Schmelzen von Zn in Gegenwart von Fe und zwar als $FeZn_{12}$, in Form kryst., von der Kesselwand ablösbarer Schichten von glänzendem Bruche, wenn Fe in gusseisernen, als $FeZn_8$, in Form einer ausserordentlich spröden, zwischen den Fingern zu kryst. Körnern zerreiblichen Legirung, wenn Fe in schmiedeeisernen Gefässen geschmolzen wird. $FeZn_{12}$ ist hart, spröde, strengflüssiger als Zn und vom SG. 6,7 (Berthier, P. A. **52**. 340; Elsner, J. pr. **12**. 803). Geschmolzenes Zn vermag bis 5% Schmiedeeisen aufzulösen (Dick, B. **1883**. 1398).

Eisenblei, unmittelbar aus den Metallen nicht erhältlich, wohl aber durch Zusammenschmelzen von PbO mit Fe und C (Karsten).

$FePb_2$ wurde in würfel- und nadelförmigen Krystallen in einem Hohofen gefunden (Sonnenschein, J. pr. **66**. 168).

Eisenkupfer. Geringe Mengen von Cu finden sich in vielen technischen Eisensorten. Im Allgemeinen lassen sich die beiden Metalle nur schwer legiren. Namentlich C-reiches Fe verbindet sich schwer mit Cu. Mushet (Phil. Mag. J. 6. 81) vermochte mittelst Stabeisen Legirungen mit 1 bis 10% und mehr Fe darzustellen. Bei überwiegendem Cu sind sie kupferroth, bei steigendem Gehalte an Fe werden sie blässer. Eine Legirung mit ca. 67% Cu ist sehr fest; noch Fe-reichere Legirungen sind härter, aber weniger fest und im Bruche blätterig. Riche (D. **214**. 159) erhielt aus 94 Thln. Cu und 6 Thln. Fe eine graue, homogene Masse, härter als Cu, hämmer- und streckbar, vom SG. 8,88. Faraday und Stodart stellten aus 19 Thln. Stahl und 1 Thl. Cu eine Legirung mit strahlig-kryst. Oberfläche, härter als Gussstahl, nicht homogen, dar. Forbes (Ch. N. **10**. 1) fand im Metall einer alten Buddhastatue 91,02% Cu, 7,59% Fe, 0,02% Ag und 0,005% Au, Struve (N. Petersb. A. Bl. 9. 282) 89,7% Cu, 9,1% Fe und 0,63% Sn. Zur Herstellung von Legirungen aus Fe, Zn und Cu wird erst Fe mit Zn legirt und dann Cu zugesetzt (Dick, B. **1883**. 1398).

Eisensilber. Nach dem Schmelzen von Fe mit Ag enthält die obere, deutlich geschiedene Lage 0,0125 ihres Gewichtes an Ag, die untere 0,0031 ihres Gewichtes an Fe (Morveau).

Eisenamalgame werden erhalten durch Einwirkung von 1%igem Natriumamalgam auf ges. Lsg. von $FeSO_4$ (Klauer, A. **10.** 89) oder von $FeCl_2$ (Schönbein, J. **1861.** 95; vergl. Moissan, C. r. **88.** 4) oder aus Natriumamalgam, pulverigem Fe und H_2O (Ramann, B. **1881.** 1433; vergl. J. **1857.** 249; **1876.** 281), durch Elektrolyse von Fe-Salzen mit Hg als —Pol (Joule, Ch. C. **1864.** 222) oder beim Zusammenreiben von 2 Thln. $HgCl_2$ mit 1 Thl. Eisenpulver und Hinzufügen von etwas Hg im Momente der Erhitzung (J. pr. **70.** 436). Reinsch (Ch. C. **1870.** 4) amalgamirt Fe durch Reinigen mit HCl, Eintauchen in eine mit HCl versetzte Cu-Lsg., Abbürsten des Cu und Eintauchen in eine mit HCl versetzte, sehr verd. Lsg. von $HgCl_2$, Krouchkoll (B. **1884.** c. 162) durch Eintauchen von Fe, welches mit dem —Pol eines galvanischen Elementes verbunden ist, in mit angesäuertem H_2O bedecktes Hg, das als +Pol dient. Amalgamirtes Fe rostet sehr schwer. Die Eisenamalgame sind magnetisch, je nach dem Gehalte an Hg flüss. oder fest, in letzterem Falle kryst., immer metallglänzend. Das Amalgam von Ramann war nach Hg_3Fe_2 zusammengesetzt.

Eisenaluminium Fe_4Al_2 entsteht durch zweistündiges Weissglühen von 3 MG. Al_2Cl_6, 40 AG. Fe in Pulverform und 8 MG. CaO. Hart, schmied- und streckbar, oxydirt sich leicht an feuchter Luft. Eine gleichzeitig entstehende Legirung Fe_3Al_2 rostet hingegen an der Luft nicht (Calvert und Johnson l. c.). Anwendungen siehe Van Langenhove (Ch. C. **1890.** II. 536).

$FeAl_2$ entsteht beim Zusammenschmelzen von 10 Thln. Al und 3 Thln. $FeCl_2$ unter NaCl und KCl und Behandlung des Regulus mit sehr verd. HCl. Eisengraue, hexagonale, durch Säuren und durch Alkalien zersetzliche Prismen (Wöhler).

Ferromangan entsteht beim Zusammenschmelzen der Metalle. Das im Handel befindliche Ferromangan mit 20 bis 80% Mn wird aus natürlichen und künstlichen Gemengen von Mangan- und Eisenerzen durch Reduktion mit Kohle und Kalk und zwar um so leichter gewonnen, je mehr das Fe vorwiegt. Browne (B. **1875.** 1365) erhielt durch Glühen von 100 Eisenerz, 550 Manganoxyd, 120 CaO, 500 Kohle eine bis 80%ige Legirung. Thomson (D. **199.** 394) glühte 100 Manganerz, 10 CaO, 30 NaCl und 30 Steinkohle in einem Flammofen und schmolz das erhaltene schwammige Mn mit Fe zusammen. Ueber die Eigenschaften von Fe-Mn-Legirungen verschiedenen Mn-Gehaltes siehe Hadfield (Ch. C. **1888.** 696), Akerman (Ch. C. **1889.** I. 679), Kern (Ch. N. **59.** 75), Rathke (A. **260.** 326). Ferromangan enthält nach Rathke um so mehr gebundenen C und Si, je Mn-reicher es ist. In Legirungen mit weniger als 52% Mn ist das Verhältniss $C + Si : Fe + Mn = 1:3$, in Mn-reicheren wie 3:8. Mit der sprungweisen Aenderung des C-Gehaltes, welche ihrerseits vom Mn-Gehalt bedingt ist, geht eine entsprechende in der Krystallform einher (vergl. Mallard, Bl. soc. min. 1879; Z. f. Kryst. 1880; Ledebur, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1885).

Zeisel.

Kobalt.

Co; AG. 58,6; MG. unbekannt; W. in den Kobaltoverbindungen scheinbar 2, in den Kobaltiverbindungen scheinbar 3.

Geschichtliches. Kobalthaltige Erze scheinen schon im Alterthume zum Färben von Glas verwendet worden zu sein (Fourier, A. ch. **79**. 378), auch haben sich die alten Griechen einer Kobaltverbindung als Pigment bedient (Landerer, Repert. **73**. 381). Die Bezeichnung Kobalt findet sich schon bei Basilius Valentinus, Paracelsus und Agricola, anscheinend auf Erze angewendet, welche trotz ihrer vielversprechenden äusseren Eigenschaften bei der Verhüttung kein Metall gaben. Später wurden darunter Mineralien verstanden, welche Glas blau färbten. Berthelot (A. ch. [6] **12**. 143) ist entgegen dieser allgemein angenommenen Meinung durch die Alchemia Rulandi (Frankfurt 1621) zu dem Schlusse geführt worden, dass die Bezeichnung Kobalt nicht erst im Mittelalter entstanden, sondern auf griechisch-ägyptischen Ursprung zurückzuführen sei. Brand stellte 1735 zuerst das unreine Metall, Kobaltkönig, dessen Strengflüssigkeit und Magnetismus er hervorhob, dar. Seine Untersuchungen wurden bestätigt und weitergeführt durch Bergmann (1780), Tassaert, (Scher. J. **3**. 555,562), Bucholz (ibid. **10**. 10), Thénard (ibid. **10**. 422), Proust (Journ. **63**. 429 und N. Gehl. **3**. 410), Berzelius (P. A. **1**. 26; **7**. 27, 146, 276, 287), Laugier (A. ch. **9**. 267; N. Trommsd. **3**. 2, 93), Winkelblech (A. ch. **13**. 148, 253; J. pr. **6**. 62) u. A.

Vorkommen. Gediegen nur im Meteoreisen, in Form von Verbindungen im Kobaltkies Co_3S_4, Tesseralkies $CoAs_3$, Speiskobalt $(CoNiFe)As_2$, Kobaltglanz $(CoFe)(AsS)_2$, Kobaltmanganerz $(CoMn)O.2MnO_2 + 4H_2O$, Kobaltblüthe $Co(AsO_4)_2 + 8H_2O$, in sehr geringer Menge im Cerit, Braunstein, Schwefelkies, im technischen Eisen, im Mineralwasser von Neyrac. Wurde spectroskopisch in der Sonne nachgewiesen.

Darstellung und Bildungsweisen. Durch Reduction der Oxyde mittelst H oberhalb 320° (Müller, P. A. **136**. 51) oder mittelst Kohle in starker Glühhitze (Berthier, A. ch. **25**. 98; Winkler, J. pr. **91**. 213) oder mittelst NH_4Cl und H (Rose), beim Erhitzen des Chlorids in H (Peligot, C. r. **19**. 670; vergl. Claudet, Phil. Mag. [4] **2**. 253; Shars-

wood, J. 1859. 212 und Schneider, P. A. 101. 387); durch Weissglühen (Berzelius) oder schwaches Glühen (Winkler) von Kobaltoxalat unter Glaspulver oder von einem oxalsauren Kobaltamin im geschlossenen Tiegel (Brunner, Kastn. Arch. 14. 176). Das nach einer dieser Methoden gewonnene — wenn bei sehr hoher T. dargestellt, gesinterte, sonst pulverige — Metall wird im doppelten Kalk- oder im Graphittiegel mit Magnesiafutter im stärksten Gebläsefeuer geschmolzen (Deville, A. ch. 3. 46; Valenciennes, C. r. 70. 607). Ueberschuss an Kohle ist zu vermeiden, weil sonst C-haltiges Co mit wesentlich anderen Eigenschaften, als sie das reine Metall besitzt, entsteht. Statt H können auch Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Einschlüsse von CO im umgeschmolzenen Co werden nach Fleitmann (B. 12. 454; 17. c. 511) durch Zusatz von 0,125 % Mg oder einer kleinen Menge einer Mg-, Ni-Legirung hintangehalten. Becquerel (C. r. 55. 18) schied Co mittelst eines mässig starken galvanischen Stromes aus einer konz., durch zeitweiligen Zusatz von NH_3 möglichst neutral gehaltenen Lsg. von $CoCl_2$ aus. Noch verwendbarer ist hierzu eine Lsg. von Kobaltammoniumsulfat.

Aus den immer As, meist Fe, Ni, Bi, Cu, Pb und Mn, oft Sb enthaltenden Erzen bereitet man vorerst reines Kobaltoxyd, welches einem der oben angegebenen Reduktionsverfahren unterworfen wird. In der Technik geht man vom gerösteten und durch diesen Prozess bereits von einem Theile des As befreiten Erze aus, welches in diesem Zustande, mit Quarz gemengt, als Zaffer, Zaffra oder Safflor in den Handel kommt. Es enthält neben den Oxyden des Co und der oben genannten Metalle auch noch deren Arsenite und Arseniate und wird einem der Kupferarbeit ähnlichen Verfahren unterworfen, indem es mit einen Zuschlag von Kalk oder Sand geschmolzen wird. Fe geht in die Schlacke und das Co verbleibt mit As und den übrigen Metallen im Stein, Speise genannt. Die nochmals geröstete Speise, in HCl gelöst und mit nicht überschüssigem Chlorkalk und Kalk versetzt, lässt Ferriarseniat, hierauf mit H_2S behandelt, den Rest des As, Cu, Bi, Pb fallen. Aus der geklärten Lauge erhält man durch fraktionirte Fällung mit Chlorkalk — noch nicht völlig reines — Kobaltoxyd, welches in gewaschenem und geglühtem Zustande zur Verwendung in der Glas- und Porzellanindustrie in den Handel gelangt. Zur völligen Reinigung löst man dieses rohe Oxyd in HCl, entfernt, wenn Fe vorhanden, dieses durch Kochen mit Natriumacetat als basisch essigsaures Salz, fällt durch H_2S CoS und NiS, während Mn in Lsg. bleibt, führt die Sulfide durch Königswasser oder konz. heisse HNO_3 in Nitrate über und scheidet Co und Ni durch Kaliumnitrit (siehe weiter unten bei Kobaltikaliumnitrit). Das erhaltene Kobaltikaliumnitrit wird durch Kochen mit Soda in reines Kobaltoxyd umgewandelt (Wackenroder, N. Brandes' Arch. 16. 133; Patera, J. pr. 67. 21; Stromeyer, J. pr. 67. 185; de Witt, J. pr. 71. 239). De Witt erhielt auch aus einer schwach sauren Lsg. von Speiskobalt in HNO_3, die überdies noch absichtlich mit Fe_2Cl_6, $NiCl_2$ und $CuSO_4$ verunreinigt wurde, durch Zusatz von Kaliumnitrit u. s. w., reines Kobaltoxyd. Zur Scheidung von As und Fe kann auch die salpetersaure Lsg. des gerösteten oder nicht gerösteten Speiskobalts oder der Speise mit etwas mehr Ferrisalz versetzt werden, als zur Umwandlung sämmtlicher Arsensäure in ihr Eisensalz nöthig

ist, worauf sämmtliches As und Fe durch $CaCO_3$ als Ferriarseniat gefällt wird; darauf entfernt man aus dem Filtr. Bi und Cu durch H_2S (Louyet, J. **1849**. 634; Patera l. c.). Wöhler (P. A. **6**. 227) schmilzt 1 Thl. Speiskobalt mit 3 Thln. K_2CO_3 und 3 Thln. S im bedeckten Tiegel bei so gelinder Hitze, dass das CoS nicht schmilzt, erhält dann durch Ausziehen mit H_2O das As fast ganz als Kaliumsulfarseniat in Lsg. und behält die Schwermetalle im Rückstande. Weitere Scheidung mit H_2S und KNO_2 wie oben. Liebig (P. A. **18**. 164) schmilzt den feingemahlenen, wenn nöthig mit $FeSO_4$ versetzten Speiskobalt mit 3 Thln. $KHSO_4$, erh. so lange noch SO_3 entweicht, trägt die noch flüssige Masse in heisses H_2O ein, filtr. vom ausgeschiedenen Ferriarseniat ab und entfernt durch H_2S aus dem Filtr. Sb, Cu, Bi. Die schliesslich resultirende Lauge enthält kein Ni, weil $NiSO_4$ bei der hohen Endtemperatur der Schmelze zu NiO zersetzt wird. Patera erhält die Oxyde des Co und der begleitenden Metalle fast frei von As, indem er das Kobalterz erst mit C, dann mit Na_2CO_3 und $NaNO_3$ röstet und das entstandene Natriumarseniat mit H_2O auszieht. Weitere Verarbeitung wie oben (vergl. auch Hermbstädt, Schw. **31**. 105). Ueber Abscheidung des Co aus der salpetersauren Lsg. des Erzes als Nihaltiges Oxalat, wobei As, Fe und das meiste Ni gelöst bleiben, siehe de Witt (l. c.) und Hess (P. A. **26**. 542), weitere Reinigung des Kobaltoxalats Quesneville (J. Pharm. **15**. 291 und 411), Fällung des Ni als Nickelammoniumoxalat aus ammoniakalischer Lsg. des Oxalats durch Einwirkung der Luft siehe Stromeyer (l. c.), Ueberführung des schliesslich erhaltenen reinen, auch Mn-freien Kobaltoxalats in CoO durch Glühen an der Luft oder in Co durch Glühen beim Luftabschluss Laugier (A. ch. **9**. 268; N. Trommsdorff **3**. [2] 83). Ueber Verhüttung der Co-Erze siehe auch Flechner (Chem. Ind. **10**. 350).

Eigenschaften. Das aus dem Oxyd oder Oxalat bei niedrigerer T. reduzirte Metall ist ein graues, mitunter (bei Gehalt an Al_2O_3) pyrophorisches Pulver, das aus $CoCl_2$ durch H gewonnene bildet glänzende Blättchen. Das geschmolzene Co ist dehnbar, und zu Draht gezogen, doppelt so zugfest wie Fe (Deville l. c.), dem es in der Farbe gleicht, und härter als Fe und Ni. Das aus dem Oxyd durch Reduktion im Kohletiegel dargestellte Metall (wohl C-haltig) lässt sich wie Gusseisen hämmern uud zeigt faserigen Bruch. Das von Brunner (siehe oben) dargestellte Co plattete sich, kalt gehämmert, etwas ab, und brach dann; Bruch körnig. SG. 8,132 bis 9,495 (durch H aus Oxyd reduzirt (Rammelsberg, P. A. **78**. 93), 8,5131 (Berzelius), 8,485 (Brunner), 8,5385 (Tassaert und Haug), 8,7 (Lampadius), 8,68 (Wielander); S. 1800° (v. der Weyde nach Carnelley, B. **1879**. 441) 1500° (Pictet, C. r. **88**). Durch H aus Oxyd reduzirtes und komprimirtes Co besitzt bei 40° den linearen Ausdehnungskoeffizienten 0,00001236, nicht komprimirtes 0,00001279 bei 50° 0,00001244; der mittlere Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten in Hundertmillionteln für die T.-Erhöhung um 1° beträgt beim komprimirten Metalle 0,80, beim nicht komprimirten 0,71, die Verlängerung der Längeneinheit bei Erwärmung von 0° auf 100° beim komprimirten 0,001244, beim nicht komprimirten 0,001286 (Fizeau, C. r. **68**. 1125). Spez. Wärme 0,10674 zwischen 9° und 97° (Kopp, A. Suppl. **3**. 290 nach Reg-

nault). Spez. Brechungsvermögen 0,184 (Gladstone, J. **1868**. 118; **1869**. 172). Das durch Co-Dampf (Knallgasgebläse mit überschüssigem H) erzeugte Absorptionsspectrum zeigt eine schwache, kontinuirliche Auslöschung in Blau (Lockyer und Roberts, J. **1875**. 124). Das linienreiche Emissionsspectrum wurde von Bunsen, Huggins, Thalén und Lecoq de Boisbaudran untersucht. Leitungsvermögen für Wärme (Ag = 1) 0,172, für Schall (Luft = 1) 14,2 (Barret, J. **1873**. 131). Elektrische Leitungsfähigkeit bezogen auf Hg bei 0° 9,685, abgeleitet aus den auf die Leitungsfähigkeit des harten Ag bezogenen Zahlen, die Leitungsfähigkeit des Ag, bezogen auf Hg = 56,252 gesetzt (Matthiessen und Vogt, P. A. **118**. 431; A. **128**. 128). Co wird vom Magneten angezogen, kann magnetisirt werden und behält auch bei sehr hoher T. seinen Magnetismus (Gaugain, C. r. **83**. 661; **82**. 1422, 685). Ueber Magnetisirung des Co siehe auch Rowland (J. **1875**. 115). Die elektromotorische Kraft eines $Zn|H_2SO_4|Co$-Elementes beträgt 56, wenn die des $Zn|C$-Elementes = 100 gesetzt wird (Recknagel, Komp. d. Exp.-Phys. **1876**. 412).

Atomgewicht. Nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert (Atomgew. d. Elem. Leipzig 1883) wurde als AG. des Co gefunden: von Rothoff (Ref. v. Berzelius, P. A. **8**. 185) durch Ueberführung von CoO in $CoCl_2$ und Bestimmung des Cl 58,80, von Dumas (A. **113**. 24) durch Analyse von $CoCl_2$ 58,95, von Schneider (A. **104**. 220; **113**. 79) durch Bestimmung von Co und C in dem bei 100° getrockneten $CoC_2O_4.2H_2O$ 59,87, von Russell (A. **126**. 330; Fr. **2**. 480) durch Reduktion von CoO mittelst H 58,95, von Sommaruga (Fr. **6**. 340) durch Reduktion des Roseokobaltchlorids mittelst H 59,83, von Winkler (Fr. **6**. 22) mittelst der Umsetzung: $3Co + 2AuCl_3 = 3CoCl_2 + 2Au$ und Wägen des Au 59,10, von Wesselsky ebenso 58,92 (B. **2**. 593), von demselben durch Reduktion des Ammoniumkobaltcyanids 59,00 (B. **2**. 592), von demselben durch Reduktion des Phenylammoniumkobaltcyanids (B. **2**. 592) 59,05, von R. H. Lee (B. **4**. 789) durch Reduktion des Purpureokobaltchlorids mittelst H 58,98, von demselben (ibid.) durch Glühen des Strychninkobaltcyanids 59,00, von demselben (ibid.) durch Glühen des Brucinkobaltcyanids 59,05. Meyer und Seubert entscheiden sich für 58,6 (H = 1). Ausser den angeführten sind noch folgende Bestimmungen vorhanden: Marignac (Arch. des Sciences [Bibl. Univ.] [2] **1**. 374) durch Ueberführung von $CoSO_4$ in CoO 58,49 bis 58,61, durch Analyse von $CoCl_2$ 58,57 bis 59,69, durch Analyse des bei 100° getrockneten $CoCl_2.H_2O$ 58,69 bis 58,87, Russell (Ch. N. **20**. 20) durch Lösen von Co in HCl und Messung des H 58,61, Zimmermann (A. **232**. 334) 58,72 als Minimum, 58,75 als Maximum, 58,74 als Mittel (für H = 1). Auf Grund des von Krüss zu 196,64 berichtigten AG. des Au berechnet dieser aus der Zimmermann'schen Zahl das AG. des Co zu 59,23 (A. **238**. 241). Ueber Einwendungen von Krüss und Schmidt gegen die Winkler'sche Methode der Bestimmung des AG. von Co siehe B. **22**. 11, Entkräftung derselben durch Winkler (B. **22**. 890). Vergl. auch Krüss und Schmidt (B. **22**. 2026).

Werthigkeit. In den Kobaltoverbindungen ist Co scheinbar zweiwerthig, in den Kobaltiverbindungen dagegen, wenn man sie als

$X_3\equiv Co-Co\equiv X_3$ auffasst, vierwerthig. Diese Valenzwerthe entbehren jedoch derzeit einer sicheren Grundlage. Aus Petersen's (O. **10**. 580; vergl. Jörgensen, J. pr. [2] **41**. 435; **42**. 211) MG.-Bestimmungen einiger Kobaltaminverbindungen wäre $W = 3$ abzuleiten.

Chemisches Verhalten. An der Luft bei gewöhnlicher T. unveränderlich, oxydirt sich das kompakte Metall beim Glühen und verbrennt bei heftiger Weissglut mit rothem Lichte zu Co_3O_4. In feiner Vertheilung oxydirt es sich schon ohne äussere Wärmezufuhr, ist sogar mitunter pyrophorisch (siehe oben). Es zersetzt in der Glühhitze H_2O-Dampf. Löst sich langsam in der Wärme in verd. HCl, H_2SO_4 rascher in HNO_3 mit in der Kälte rother Farbe zu Kobaltosalzen. Wie Fe vermag es in den passiven Zustand überzugehen (Nickles, J. pr. **61**. 168). Siehe dagegen St. Edme (C. r. **109**. 304). Co bildet — wenn wir hier von den Kobaltaminverbindungen, die eine besondere Stellung einnehmen, den komplizirteren Kobaltcyanverbindungen und den wenig untersuchten Abkömmlingen der Kobaltsäure absehen — zwei Reihen von Salzen: Kobaltosalze vom Typus CoX_2 und Kobaltisalze vom Typus CoX_3 oder(?) Co_2X_6. Die ersteren sind beständig, die letzteren, an deren Bildung sich vorwiegend nur schwache Säuren betheiligen, sehr zersetzlich. Die einen entsprechen dem Kobaltoxydul, CoO, die anderen dem Kobaltoxyd Co_2O_3. Die wässerigen Lsgn. der Kobaltosalze sind, soweit sie krystallwasserhaltige Salze enthalten — und dies ist zumeist in der Kälte der Fall, sowie bei Abwesenheit von überschüssigen, wasserentziehend wirkenden Säuren — roth, werden aber, wenn die gelösten Salze innerhalb der Lsg. durch T.-Erhöhung oder H_2O entziehende Agentien, wie starke HCl, H_2SO_4, Alk., Krystallwasser verlieren (?), blau. Hierüber Näheres bei $CoCl_2$. Ebenso die festen Verbindungen, wenn man sie entwässert oder wenn sie von vornherein H_2O-frei sind. Die Kobaltisalze sind braun oder gelb gefärbt.

Erkennung. Co wird in seinen Verbindungen erkannt durch die Indifferenz der sauren Lsgn. gegen H_2S, durch die schwarze, in kalter verd. HCl kaum lösl. Fällung von CoS, welche sie mit Schwefelammonium liefern, durch die blaue Borax- oder Phosphorsalzperle (vergl. Bunsen, A. **138**. 257), durch den gelben kryst. Niederschlag von Kobaltikaliumnitrit, $K_6Co_2(NO_2)_{12}.3H_2O$, welcher auf Zusatz von konz. KNO_2-Lsg. zu einer freie HNO_3 oder freie Essigsäure enthaltenden Lsg. eines Co-Salzes entsteht; ferner durch die blaue Färbung $[Co(CNS)_2]$ welche KCNS in konz. und durch die grünblaue Färbung, welche dasselbe Reagens in verd. Lsg. erzeugt (Schön, Fr. **9**. 209), durch die gelbrothe Färbung auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz zur ammoniakalischen Lsg. (Skey, Fr. **6**. 227), durch die blutrothe Färbung auf Zusatz von KCN im Ueberschusse und $(NH_4)_2S$, sehr empfindlich und auch bei Gegenwart von Ni anwendbar (Tattersall, Ch. N. **39**. 66 und Papasogli, B. **12**. 247). Ueber Erkennung mittelst Natriumhyposulfit siehe Terreil (Bl. [3] **6**. 913).

Das Metall als solches hat bisher keine ausgedehntere Anwendung gefunden.

Kobalt und Sauerstoff.

Co bildet drei gut charakterisirte Oxyde: Kobaltoxydul CoO von ausgeprägtem basischem Charakter, Kobaltoxyd Co_2O_3 mit nur schwach basischen Eigenschaften und Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4. Das Oxyd, welches dem kobaltsauren Kalium entspricht, konnte bisher nicht isolirt werden. Ausserdem wurde von Winkelblech, Braun (Fr. 7. 336) und Gentele (J. pr. **69.** 131) die Existenz eines Oxyduloxyds $Co_8O_9 = 6CoO.Co_2O_3$ in hydratischem Zustande, von Winkelblech, Beetz (P. A. **61.** 472) und Rose (P. A. **84.** 560) die einer Verbindung Co_6O_7, von Rose und Mills (J. **1868.** 265) die eines Oxydes C_4O_5 behauptet. Neuere Untersuchungen endlich haben die Existenz von CoO_2, welches jedoch nicht rein erhalten werden konnte, ergeben.

Kobaltoxydul.

CoO; MG. 74,56[1]); enthält in 100 Thln. 78,59 Co, 21,41 O.

Darstellung. Durch Glühen von $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3$ bei Luftabschluss (Winkelblech, Beetz); durch heftiges Glühen von Co_3O_4 im CO_2-Strome (Russell, Soc. **16.** 51; Zimmermann); durch Glühen von $CoCl_2$ im H_2O-Dampf (Schwarzenberg, A. **97.** 212); durch Glühen von pulverigem, aus einem Kobaltoxyd durch H bei niedriger T. dargestelltem Co im offenen Tiegel (Winkelblech). Nach Despretz und nach Regnault (A. ch. **62.** 351) entsteht es auch durch Glühen von Co in H_2O-Dampf, nach Proust (J. Phys. **63.** 421) durch heftigstes Glühen von Co_3O_4 (vergl. Braun, Fr. **6.** 83 und Russell), nach Vorster (J. **1861.** 310) vorübergehend vor der Reduktion zu Metall, wenn Co_2O_3 in NH_3 geglüht wird.

Eigenschaften. Hellbraunes (Russell, Zimmermann), olivengrünes (?, Winkelblech, Beetz), hellgrüngraues (? Proust), nicht magnetisches Pulver, wenig hygroskopisch, bei gewöhnlicher T. an der Luft beständig, gibt beim Glühen auf Platinblech und bei Luftzutritt über dem Bunsenbrenner rasch ein höheres, schwarzes Oxyd. Wird beim Erhitzen mit H, CO, NH_3, Kohle, K, Na zu Metall reduzirt, liefert mit Na_2CO_3 in der inneren Löthrohrflamme pulveriges, magnetisches Metall (Berzelius) mit S oder in H_2S erh. CoS (Rose). Löst sich schon in der Kälte leicht in verd. HCl mit Rosafarbe, in konz. mit tiefblauer Farbe, in HNO_3 vom SG. 1,315 in der Kälte und beim Erhitzen mit Rosafarbe, in verd. H_2SO_4 in der Kälte langsam, in der Hitze sehr leicht mit Rosafarbe, in heisser konz. H_2SO_4 tiefblau, in verd. Essig-, Ueberchlor-, Weinsäure in der Kälte langsam, in der Hitze leicht mit Rosafarbe, wird von Oxalsäure in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in schwerlösl., blassrothes Kobaltoxalat umgewandelt, von NH_3 und verd. Alkalilauge nicht verändert, von NH_4Cl- und NH_4CNS-Lsg.

[1]) Minimum.

beim Erhitzen unter Entwickelung von NH_3 roth, von konz. Alkalilaugen in der Wärme tiefblau gelöst. Letztere Lsgn. scheiden beim Verdünnen $Co(OH)_2$ aus, das sich rasch oxydirt, bei längerem Stehen an der Luft unter Verschwinden der blauen Färbung braunes $Co_2(OH)_6$ (Zimmermann).

Kobalthydroxydul.

Kobaltohydroxyd, hydratisches Kobaltoxydul, Kobaltoxydulhydrat.

$Co(OH)_2$; MG. 92,52[1]), 100 Thle. enthalten 63,34 Co, 34,50 O, 2,16 H.

Entsteht durch Fällung einer Lsg. eines Co-Salzes mit Kalilauge in der Hitze unter möglichstem Ausschluss der Luft als rosenrother, kryst. Niederschlag, nachdem sich vorübergehend ein blaues, basisches Salz gebildet hat (Proust, Frémy, J. **1851**. 637). Verliert über 100° H_2O. Oxydirt sich an der Luft (Proust), beim Trocknen oberflächlich (Winkelblech) zu braunem $Co_2(OH)_6$. Hypochlorite bewirken diese Oxydation sehr rasch. Ist nach Frémy stets kalihaltig. NH_3 fällt nach Beetz zunächst blaue basische Salze, die erst beim längeren Digeriren mit überschüssigem NH_3 unter Ausschluss der Luft in das rosenrothe Hydroxyd übergehen. $Co(OH)_2$ ist eine ausgesprochene Base und liefert mit Säuren leicht die Kobaltosalze. Verhält sich gegen Säuren und NH_4-Salze wie CoO (vergl. bezüglich des Verhaltens zu NH_4-Salzen Beetz, Demarçay, A. **11**. 240).

De Schulten erhielt das Kobalthydroxydul als dunkelviolettes Pulver, aus anscheinend orthorhombischen, dichroïtischen, doppeltbrechenden Krystallen bestehend, indem er 10 g $CoCl_2 + 6H_2O$, in 60 ccm H_2O gelöst, mit 250 g KOH in einem mit Leuchtgas gefüllt gehaltenen Gefässe erh. (wobei sich das $Co(OH)_2$ in dem Maasse, als die T. stieg, löste) und dann 24 Stunden bei gewöhnlicher T. stehen liess. Hatten sich dann noch keine Krystalle gebildet, so liess sich deren Bildung durch leichtes Schütteln hervorrufen. Die Krystalle werden mit wenig H_2O gewaschen. SG. bei 15° 3,597, an der Luft unveränderlich, lösl. in verd. warmer Essigsäure und warmer Lsg. von NH_4Cl, unlösl. in NH_3 und kalter Lsg. von NH_4Cl. Die Krystalle lösen sich in warmer konz. Natronlauge und scheiden sich beim Erkalten in kleineren Formen wieder aus, als aus Kalilauge (C. r. **109**. 304).

Bildungswärme des $Co(OH)_2$ aus $(Co, O, H_2O) = 63400$ cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 306).

Die Kobaltosalze entstehen, soweit sie lösl. sind, ausser aus $Co(OH)_2$ und CoO auch durch Lösen des Metalls oder des Karbonats in den Säuren, soweit sie unlösl. sind, durch doppelte Umsetzung. Lösl. sind die Halogensalze, das Sulfat, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Acetat, unlösl. das neutrale Phosphat, Karbonat, Oxalat, Arseniat u. s. w. Die unlösl. sind rosaroth oder violett, die lösl. im H_2O-haltigen Zustande roth, in H_2O-freiem lila oder blau. Die rothen Lsgn. färben sich auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. konz. HCl (oder H_2SO_4) intensiv blau

[1]) Minimum.

noch bei einem Gehalte von 0,00005 g Co in 1 ccm (Chancel, J. **1866**. 805).

Die Lsgn. der Kobaltosalze lassen theilweise bei Einwirkung von Mg (Roussin), Zn, Cd das Metall fallen. Verhalten gegen Alkalilaugen siehe oben bei $Co(OH)_2$, gegen H_2S und gegen $(NH_4)_2S$ (und Schwefelalkalien) oben bei Co, Erkennung (S. 394). Auch die neutralen Salze mit Mineralsäuren werden durch H_2S nicht, wohl aber das Acetat bei Abwesenheit freier Essigsäure gefällt. Die Fällung durch $(NH_4)_2S$ wird durch Citronen- oder Weinsäure verhindert (Rose, vergl. Field, J. **1861**. 863). Die Fällung durch Alkalilaugen wird durch die Gegenwart von NH_4-Salzen verhindert. Nur bei Luftzutritt bildet sich etwas braunes $Co_2(OH)_6$. Verhalten gegen NH_3 siehe oben bei $Co(OH)_2$ und weiter unten bei Purpureokobaltchlorid. Neutrale und saure Alkalikarbonate fällen in der Kälte rothes, in der Hitze violettes bis blaues basisches Karbonat. NH_4-Salze verhindern die Fällung, ebenso die durch Ammoniumkarbonat bewirkte, die auch im Ueberschusse von $(NH_4)_2CO_3$ lösl. ist. Die Lsgn. der Kobaltosalze werden durch die Karbonate der Erdalkalimetalle erst oberhalb 75° gefällt (Demarçay), HgO bewirkt in der Siedehitze vollständige Fällung des Co (Demarçay, Zimmermann), ebenso PbO_2 (Gibbs, J. **1852**. 728), KNO_2 fällt in konz. Lsgn. sofort, in verd. nach einiger Zeit gelbes, kryst. $K_6Co_2(NO_2)_{12} + 3H_2O$ (Fischer, P. A. **74**. 115; St. Edme, C. r. **33**. 166) und bewirkt in konz. Lsg. bei Gegenwart der Chloride des Ba, Sr, Ca schwarzgrüne, kryst. Fällungen (Erdmann, J. pr. **97**. 385). Natriumhypochlorit fällt nur nach Zusatz von Na_2CO_3 braunes $Co_2(OH)_6$, ohne diesen Zusatz erzeugt es hellbraune bis schwarze Färbung (Popp, A. **131**. 363, vergl. Field, J. **1861**. 309 und Braun, Fr. **7**. 348).

Auf Zusatz von KCN fällt vorerst braunes $Co(CN)_2$, das sich bei weiterem Zusatze von KCN mit grüner Farbe löst. Setzt man nun KNO_2 und etwas Essigsäure zu, so tritt blutrothe bis orangerosa Färbung, dann durch NH_3 oder mehr Säure Entfärbung ein (Braun, J. pr. **91**. 107). Die grünen, KCN enthaltenden Lsgn. werden nicht durch Alkalien, hingegen durch HCl, H_2S und auch Schwefelalkalien röthlichweiss gefällt. Vergl. auch bei Kobalticyankalium. Ferrocyankalium erzeugt einen grünlichen, an der Luft dunkelblau werdenden, Ferricyankalium einen rothbraunen, in HCl unlösl. Niederschlag, der sich beim Kochen dunkelgrün färbt (Remelé, J. **17**. 715). Mit Citronen- oder Weinsäure und dann mit einem Ueberschusse von NH_3 versetzte Lsgn. von Kobaltosalzen färben sich auch in grosser Verdünnung mit Ferricyankalium roth (Skey, J. **1867**. 850). Nach Tyro ist nicht die Art der Säure wesentlich, sondern nur dass zum Co-Salze Säure überhaupt, NH_3 im Ueberschusse und rothes Blutlaugensalz zugefügt werde (Fr. 8. 207). Nach Gintl zeigt auch $Co(OH)_2$ in rein ammoniakalischer Lsg. dasselbe Verhalten und scheint dabei Roseokobaltcyanid (?) zu entstehen (Fr. 9. 231). Oxalsäure fällt aus Kobaltosalzen allmählich fast vollständig schwach rosenrothes Kobaltoxalat, schwer in NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ lösl. Saure und neutrale Oxalate der Alkalien fällen unvollständig bezw. gar nicht (Rose). Gerbsäure erzeugt nur in essigsaurer Lsg. eine braunrothe Fällung.

Kobaltoxyduloxyde.

$6CoO.Co_2O_3 + 20H_2O$ entsteht, wenn man Kobaltonitrat mit NH_3 versetzt, bis der anfänglich blaue Niederschlag grün geworden, und diesen unter Wasser mittelst eingeblasener Luft bis zur reinen Gelbfärbung oxydirt (Winkelblech, Braun, Fr. 7. 336). Gentele setzt einer Lsg. von $CoSO_4$ ausser NH_3 auch KOH zu (J. pr. 69. 131). Hellgelbes Pulver, löst sich in kalten verd. Säuren unter Hinterlassung von $Co_2(OH)_6$, in heissen vollkommen.

$6CoO.Co_2O_3 + 8H_2O$ entsteht aus dem vorhergehenden durch warme Kalilauge. Dunkelbraun, bei 300° getrocknet blauschwarz (Gentele).

$4CoO.Co_2O_3$ entsteht als schwarzes Pulver bei starkem Glühen von $Co(OH)_2$ oder feinvertheiltem, bei niedriger T. aus Oxyd mittelst H reduzirtem Metall (Winkelblech) oder von $CoCl_2$ oder Kobaltokarbonat (Beetz, Rose, P. A. 84. 560) an der Luft oder bei sehr heftigem Glühen von $Co_2(OH)_6$ (Krok, Act. Univ. Lund 1870). Doch erhielt Rose beim Glühen des bei 100° oder 150° getrockneten basischen Karbonats $5CoO.2CO_2 + 4H_2O$, im bedeckten Tiegel auch ausschliesslich $2CoO.Co_2O_3$, welches von Mills (J. 1868. 265) sowohl aus Luteo- als auch aus Purpureokobaltchlorid durch Erhitzen mit H_2O im zugeschmolzenen Rohre als schwarzes Pulver gewonnen wurde. Rammelsberg erhielt sowohl aus $Co_2(OH)_6$ als auch aus Kobaltokarbonat und -Oxalat bis zur Gewichtskonstanz nur Co_3O_4 oder Gemenge von $4CoO.C_2O_3$ und Co_3O_4.

$CoO.Co_2O_3$ entsteht durch Glühen des Co_2O_3 oder eines der Hydrate dieses Oxyds (Winkelblech, Beetz, Hess, P. A. 26. 542), eines der hydratischen Oxyduloxyde (Rose), des $Co(OH)_2$, der Kobaltokarbonate und des Oxalats an der Luft (im offenen Tiegel), ebenso aus $Co(NO_3)_2$ (Frémy, A. ch. [3] 35. 260) als schwarzes, hygroskopisches Pulver vom SG. 5,833 bis 6,296 (Rammelsberg, P. A. 78. 93). Zimmermann (A. 232. 324) erhielt ein gleiches Präparat durch Glühen des durch HgO aus Kobaltosalzlsgn. erhaltenen Niederschlages an der Luft über dem Gebläse. Durch Einwirkung von O auf glühendes $CoCl_2$ oder ein Gemenge von NH_4Cl und Kobaltooxalat und Ausziehen des Rückstandes mit konz. HCl wurde es von Schwarzenberg (A. 97. 211, vergl. Gorgeu, C. r. 100. 75), durch Erhitzen von Roseokobaltchlorid von Genth und Gibbs (J. 1857. 230) erhalten, im letzteren Fall in harten, stahlgrau glänzenden, mikroskopischen Oktaëdern, nicht magnetisch und von schwarzem Strich, nur in konz. H_2SO_4 und schmelzenden Alkalihydrosulfaten lösl. (vergl. Schwarzenberg).

$Co_3O_4.7H_2O$ entsteht bei Einwirkung von O bei gewöhnlicher T. auf feuchtes, frisch mittelst überschüssiger Kalilauge gefälltes $Co(OH)_2$; braun, in Essigsäure zu einer braunen Flüss. lösl. (Frémy).

$Co_3O_4.3H_2O$ fällt aus einer Lsg. von Roseokobaltsulfat beim Kochen als ein in Oxalsäure mit grüner Farbe lösl. Pulver, welches mit HCl Cl entwicket (Genth und Gibbs).

$CoO.3Co_2O_3$ (Mills, Phil. Mag. [4] 35. 257).

Die Lsgn. der Kobaltoxyduloxyde in Säuren werden durch Ferrocyankalium blau gefällt.

Kobaltioxyd.

Kobaltoxyd, früher als Hyperoxyd bezeichnet.

Co_2O_3; MG. 166,08 [1]); 100 Thle. enthalten 70,99 Co, 20,01 O.

Es hinterbleibt als braunschwarzes Pulver, wenn man $Co(NO_3)_2$ sehr gelinde unter wiederholtem Zerreiben glüht (Proust), so lange rothe Dämpfe entweichen, enthält jedoch immer Co_3O_4 (Winkelblech). Gibt beim Glühen je nach der Höhe der T. mehr oder weniger O ab und hinterlässt bei schwachem Glühen Co_3O_4 (Braun), bei heftigem Glühen CoO (Proust, Braun, vergl. Zimmermann). Wird von H bei 190° bis 300° zu Co_3O_4, bei höherer T. zu CoO und weiterhin zu pyrophorischem Co reduzirt (Moissan, A. ch. [5] **21**. 199). Siehe auch bei der Darstellung des Metalls.

Kobalthydroxyde.

Kobaltoxydhydrate.

$Co_2O_3.3H_2O$ $= Co_2(OH)_6$ oder $Co(OH)_3$ entsteht als braunschwarzer, nach dem Kochen leicht auszuwaschender Niederschlag beim Fällen einer Kobaltosalzlsg. mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit und Natronlauge (Hess, Winkelblech). Ist wiederholt mit Natronlauge auszukochen, um alles Cl zu entfernen. Wurde auch beim Durchleiten von Cl durch eine wässerige Suspension von $Co(OH)_2$ oder Kobaltokarbonat und Auskochen des Niederschlages (Proust, Winkelblech, Braun) und in derselben Weise mittelst Bromwasser (Balard) und durch Fällen einer an der Luft gestandenen, braungewordenen, ammoniakalischen Kobaltosalzlsg. mit Kalilauge und Kochen (Winkelblech) erhalten. So dargestellt hat es jedoch nach Frémy die Zusammensetzung $Co_2O_3.H_2O$. Verliert innerhalb 8 Tagen über H_2SO_4 1 Mol. H_2O. Beim Erhitzen entweicht erst H_2O, dann auch O. Bildungswärme aus $(2Co(OH)_2, O, H_2O)$ 22580 cal., aus $(Co_2, O_3, 3H_2O)$ 149380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

$Co_2O_3.2H_2O$ $= Co_2O(OH)_4$ entsteht ausser durch die partielle Entwässerung des vorhergehenden durch Fällung einer alkoholischen Lsg. von $Co(NO_3)_2$ mit KOH bei ca. 80° (Remelé) und bei der Elektrolyse einer alkalischen Kaliumkobaltotartratlsg., welche aus 40 g $Co(NO_3)_2$ für je 500 ccm Flüss. bereitet ist, mittelst zweier Daniell'scher Elemente unter Anwendung von Pt-Elektroden. Hiebei scheidet sich die Verbindung nach einiger Zeit am +Pole anfangs in prächtig irisirenden Häuten, später als glänzend schwarzer Ueberzug aus, der sich nach dem Trocknen im Vakuum in Schuppen abblättert (Wernicke, P. A. **141**. 120; vergl. Fischer, Kastn. Arch. **16**. 219).

$Co_2O_3.2H_2O$ (Mills, Phil. Mag. [4] **35**. 257).

Co_2O_3 und dessen Hydrate werden von kalter HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 im Dunkeln kaum angegriffen, im Lichte oder beim Erhitzen

[1]) Minimum.

unter Entwickelung von Cl bezw. O zu Kobaltosalz gelöst (Winkelblech). Wässerige Oxalsäure bildet beim Erhitzen CO_2 und Kobaltooxalat, Weinsäure und Citronensäure lösen die Hydrate zu den Kobaltosalzen. Konz. Essigsäure löst frisch gefälltes $Co_2(OH)_6$ mit intensiv blauer Farbe (Remelé) anfangs mit intensiv braungelber Farbe zu Kobaltiacetat (Beetz). $(NH_4)_2SO_3$ liefert in der Wärme eine dunkle Lsg., aus welcher sich $Co_4(SO_3)_6(NH_3)_{10} . 9H_2O$ gewinnen lässt (Geuther, A. **128**. 157). $(NH_4)_2C_2O_4$ löst frisches Hydrat zu grünem Kobaltokobaltioxalat. KNO_2 bildet erst auf Zusatz von etwas Säure Kobaltikaliumnitrit (Geuther). Unterchlorigsaure Salze werden durch selbst sehr geringe Mengen Co_2O_3 katalytisch in der Wärme zu Chloriden und O zersetzt.

Die dem Kobaltoxyde Co_2O_3 entsprechenden Kobaltisalze der stärkeren Mineralsäuren sind so zersetzlich, dass sie, kaum entstanden, sich spontan noch innerhalb der Lsgn. in die entsprechenden Kobaltosalze umwandeln. Beständiger, und daher in Form seiner wässerigen Lsg. bekannt, ist nur das Kobaltiacetat. Doch zersetzt sich auch dieses beim Erhitzen und Abdampfen. Ausserdem sind einige der Kobaltireihe zugehörige Doppelsulfite und Doppelnitrite in fester Form dargestellt (siehe weiter unten bei Kobalt und Schwefel, sowie Kobalt und Stickstoff). Ueber Verhalten der Lsg. von Kobaltiacetat gegen Ferrocyankalium, NaJ, Alkalioxalat siehe Winkelblech und Remelé, über das Verhalten der frisch bereiteten Lsg. von $Co_2(OH)_6$ in HCl gegen rothes und gelbes Blutlaugensalz Braun (A. **125**. 163).

Kobaltdioxyd.

CoO_2

ist in reinem Zustande bisher nicht isolirt worden. Auf die Existenz dieser Verbindung deuten die Beobachtungen von Fischer (Ch. C. **1889**. I. 706); Schröder (Ch. C. **1890**. I. 933) und Carnot (Ch. C. **1889**. I. 706), dass der durch NaClO oder Br und nachfolgenden Zusatz von Alkali oder J und Alkali in Kobaltosalzlsgn. bewirkte Niederschlag immer beträchtlich mehr O enthält, als dem Verhältnisse $Co_2 : O_3$ entspricht. Nach Vortmann (B. **24**. 2744) ist das atomistische Verhältniss zwischen Co und O in diesen Niederschlägen meist 1:1,7 und nähert sich in einigen Fällen selbst dem Werthe 1:2. Diese Niederschläge halten wie alle durch Alkali gefällten Kobaltoxyde hartnäckig Alkali fest. Vielleicht enthalten sie Alkali- und Kobaltosalze der hypothetischen, kobaltigen Säure H_2CoO_3 oder von Polymerisationsprodukten dieser einfachen Säure. Die kobaltige Säure wäre der den Manganiten zu Grunde liegenden manganigen Säure vergleichbar. Auf die Möglichkeit der Existenz von solchen Kobaltiten deuten folgende Beobachtungen von Rousseau (C. r. **109**. 64). Indem er ein Gemenge von H_2O-freiem $BaCl_2$ oder $BaBr_2$ mit H_2O-freiem Aetzbaryt auf 1000 bis 1100° erh. und Co_2O_3 eintrug erhielt er Krystalle von Baryumkobaltit $BaCoO_3$, welche sich durch Behandlung der erkalteten Schmelze mit H_2O und Waschen der zurückbleibenden unlösl. Verbindung mit H_2O isoliren liessen. Bei niedrigerer T. und zwar bei der Schmelzhitze des Gemenges erhielt er Baryum-

dikobaltit $BaCo_2O_5$ in Form hexagonaler, lebhaft glänzender Blättchen, welche wie die vorhergehende Verbindung sich in HCl unter Entwickelung von Cl und in HNO_3 unter lebhaftem Aufbrausen (von O?) lösten. Rousseau will selbst das Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 als Kobaltomanganit $CoCoO_3$ oder $CoO.CoO_2$ betrachtet wissen. Vielleicht lässt sich auch das sogen. Kaliumkobaltit $K_2Co_9O_{16}.3H_2O$ Schwarzenberg's (A. **97.** 212), dessen abnorme Zusammensetzung v. Pebal (A. **100.** 257) und Mayer (A. **101.** 266) bestätigt haben, auf die hypothetische, kobaltige Säure zurückführen. Man könnte es etwa als $2Co_3O_5.Co_2O_3.K_2CoO_3.3H_2O$ oder $(CoO)_2(CoO_2)_4 + CoO.CoO_2 + K_2O.CoO_2 + 3H_2O$ betrachten. Das sogen. kobaltsaure Kalium entsteht, indem man 1 Thl. Kobaltokarbonat oder die äquivalente Menge CoO oder Co_3O_4 mit 6 bis 8 Thln. KOH bei etwa der Verdampfungs-T. des letzteren so lange schmilzt, bis sich anfängt Kaliumhyperoxyd zu bilden, d. h. bis eine Probe sich in H_2O unter Entwickelung von O löst. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit H_2O ausgelaugt und die zurückbleibende Verbindung so lange mit H_2O gewaschen, als sie noch an dieses Alkali abgibt. Es bildet schwarze, metallglänzende, weiche, nicht magnetische, dünne, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Kryst., welche nicht alkalisch reagiren, sich in verd. HCl nicht, in konz. unter Entwickelung von Cl lösen und mit HNO_3 unter Entwickelung von O $Co(NO_3)_2$ bilden. Nach stärkerem Erhitzen gibt die Verbindung an H_2O KOH ab. Beim Kochen mit H_2O wird ein grosser Theil, aber niemals alles K entzogen. Mayer will die Verbindung nicht als Salz irgend einer Säure betrachtet wissen.

Kobalt und Chlor.

Kobaltchlorür.

Kobaltochlorid.

$CoCl_2$; MG. 129,34 [1]); 100 Thle. enthalten 45,31 Co, 54,69 Cl.

Entsteht unter Feuererscheinung (Rose, P. A. **24.** 157) aus dem pulverigen Metall und Cl, beim Erhitzen von CoS im Cl-Strome (Fellenberg), oder oberhalb 140° aus seinen Hydraten (Bersch, A. W. 56. [2] 724; J. **1867.** 291). Blassblau, sublimirt ohne zu schmelzen (Fellenberg) im Cl-Strome in Form lockerer, sich schlüpfrig anfühlender Krystallflitter von Leinblüthenfarbe (Proust), nach Fellenberg blaugrün (?). Nach Proust schmilzt es beim Sublimiren. Bildet an der Luft ohne Uebergang das rothe Hydrat $CoCl_2.6H_2O$ (Bersch). Löst sich in H_2O unter Wärmeentwickelung (Bersch). Lösungswärme +18340 cal. (Thomson, Thermochem. Unters. III. 306). Löst sich in H_2O schnell nur, nachdem es an der Luft roth geworden (Buchholz, Fellenberg). Die ges. Lsg. in Alk. ist tiefblau, in auffallendem Lichte schwarz und enthält bei einem SG. von 1,0107 und bei Anwendung eines

[1]) Minimum.

Alk. vom SG. 0,792 23,66% $CoCl_2$. Die Blaufärbung ist noch bei einem Gehalte von 0,04% $CoCl_2$ in der Kälte, bei 0,01% nur mehr nach Erhitzen sichtbar. Mit steigendem Zusatze von H_2O ändert sich die Farbe mehr und mehr gegen Roth. Anwendung zur Bestimmung von H_2O im Alk. siehe Winkler (J. pr. **91**. 209). Bildungswärme aus (Co, Cl_2) 76480 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

$CoCl_2 + 6H_2O$ entsteht aus $CoCl_2$ an der Luft sowie beim Verdunsten seiner wässerigen Lsg., beim Auflösen von $Co(OH)_2$ oder Co oder Kobaltkarbonat in verd. HCl. Carmoisinrothe, nicht zerfliessliche, monokline, kurze Säulen (Brooke, Ann. Phil. 23. 364; Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève **1855**. 19) vom SG. 1,84 (Rödeker und Ehlers), S. 86,75 (Bersch), Sied. 111° (Bersch). Nach Franz (J. pr. [2] 5. 284) ist das SG. einer bei 17,5° ges. Lsg. 1,3613. Die wässerigen Lsgn. zeigen bei einem Gehalte in Prozenten

an $CoCl_2$	5	10	15	20	25
SG.	1,0496	1,0997	1,1579	1,2245	1,3002.

Die in eigenem Krystallwasser geschmolzene Verbindung ist blau und erstarrt beim Erkalten zu einer rothen Krystallmasse. Die rothen Krystalle werden schon bei 30 bis 35° indigblau, ohne ihr Gewicht zu ändern, und zerfallen bei 34° zu blassblauen, beim Erkalten sich wieder röthenden Krystallnadeln. Die Bläuung ist durch das Entstehen einer nur bei höherer T. existenzfähigen, gleich zusammengesetzten Modifikation und nicht durch H_2O-Verlust bedingt (Bersch). Nach Potilizin hingegen (B. **1884**. 276 und Bl. [3] 6. 264) beruht die Bläuung auf der Bildung des violetten Hydrates $CoCl_2 + H_2O$, welches sich aus den rosenrothen H_2O-reicheren Krystallen bei 100° im Verlaufe von 4,5 Stunden bildet, oder auch wenn man $CoCl_2.6H_2O$ in absolutem Alk. löst und das Lösungsmittel verjagt. Potilizin's Angaben, soweit sie sich auf die Umwandlungs-T. beziehen, stehen nicht bloss mit den Beobachtungen von Bersch in Widerspruch, nach denen kleine Mengen der Krystalle schon durch die Wärme der Hand blau werden und ein Tropfen einer konz. Lsg., an der Luft verdunstend, vom Rande her indigblau wird, während sich rothe Krystalle abscheiden, sondern auch mit der bekannten Thatsache, dass mit einer Lsg. von $CoCl_2$ getränktes Papier nicht nur beim Erhitzen blau wird (sympathetische Tinte von Hellot) sondern auch bei gewöhnlicher T. an der Luft einen um so blaueren Farbenton annimmt je trockener die Atmosphäre ist (Wetterblumen, Wetterbilder). Das Hexahydrat verliert bei 111° und bei gewöhnlicher T. neben H_2SO_4 2 Mol., bei 120° 4 Mol. H_2O.

Nach Clowes (Ch. N. **29**. 161) bläut sich eine verd. Lsg. von $CoCl_2$ in H_2O merklich erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre über 100°. Nach Tichborne (J. **1872**. 28) tritt bei einer 50%igen Lsg. von $CoCl_2$ die Bläuung bei 100°, bei einer 25%igen bei 135°, bei einer 10%igen erst bei 207° ein. Godefroy (Bl. **47**. 272) findet, dass eine Lsg. von $CoCl_2$ bei um so höherer T. blau wird, je weniger HCl sie enthält. Engel (Bl. [3] 6. 3 und 239) führt die auf Zusatz von HCl, beim Erhitzen der rein wässerigen Lsg. und beim Eintrocknen auf Papier oder Gelatine, sowie bei Zusatz von anderen Metallchloriden in einer Kobaltochloridlsg. eintretende Bläuung auf die Bildung von blauen Additionsprodukten mit HCl und MCl zurück. Eine blaue Verbindung

$CoCl_2.HCl + 3H_2O$ von allerdings grosser Zersetzlichkeit vermochte er auch wirklich durch Abkühlen einer mit HCl und $CoCl_2$ ges. Lsg. auf —23° darzustellen, wenn auch nicht zu isoliren. Eine analoge Verbindung $CoCl_2.LiCl + 3H_2O$ von blauer Farbe hat Chassevent (Bl. [3] 6. 3) erhalten. Für die Existenz der Verbindung $CoCl_2.HCl$ auch bei höherer T. als —23° innerhalb der blauen Lsgn. sprechen nach Engel auch thermische Erscheinungen und die Löslichkeitsverhältnisse einer bei 0° mit $CoCl_2$ und HCl ges. Lsg. Gegen die Entwässerungstheorie führt er an, dass es gelingt, durch Sättigung einer $CoCl_2$-Lsg. mit HCl bei 0° ein rothes Hydrat auszufällen (vergl. Engel, C. r. **107**. 178 und Sabatier, C. r. **107**. 42). Ferner dass Zusatz von H_2O-freiem $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $SbCl_3$, $SnCl_4$ eine durch HCl blaugefärbte Chlorkobaltlsg. röthet, offenbar nur, weil diese Substanzen, fähig stabilere HCl-Verbindungen zu bilden, der in der Lsg. bestehenden Verbindung $CoCl_2.HCl$ Chlorwasserstoff entziehen und sie so zersetzen. Die bläuende Wirkung der T.-Erhöhung auf eine rein wässerige Lsg. von $CoCl_2$ ist nach Engel durch Zersetzung eines Theiles des Chlorids zu $Co(OH)_2$ und HCl und Ueberführung eines anderen Theiles in $CoCl_2.HCl$ vermittelst des bei der Zersetzung frei gewordenen HCl zu erklären. In diesem einen Falle darf man allerdings nebenher auch mit Potilizin die Bildung des blauen Hydrates $CoCl_2.H_2O$ als mitwirkend annehmen. Dass die Bläuung einer Chlorkobaltlsg. auf Papier beim Eintrocknen nicht auf Entwässerung beruht, welche etwa in Folge der Porosität des Papieres irgendwie durch Kapillarwirkung gefördert wird, ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Bläuung auf anderen porösen Substraten wie Bisquitporzellan, Kaolin, Asbest bei gewöhnlicher T. auch in trockener Luft nicht eintritt und dass sie andererseits beim Trocknen auf der im gewöhnlichen Sinne nicht porösen Gelatine gerade so zu bemerken ist, wie auf Papier. Papier und Gelatine — nimmt Engel an — treten in irgend eine Wechselwirkung mit dem $CoCl_2$ und bedingen so die Bläuung. Bei Papier spricht für eine solche Annahme die Thatsache, dass es nicht gelingt, dem Papier das Co durch blosses Waschen mit H_2O vollkommen zu entziehen. Näheres im Original und auch bei Le Chatelier (Bl. [3] 6.), Wyrubow (ibid.) und Chassevent (ibid.). Die Blaufärbung von $CoCl_2$ durch Alk. beruht nach Engel auf der Bildung einer blauen Verbindung beider Körper. Neuestens (C. r. **113**. 694) behauptet Etard auf Grund der von ihm bestimmten Löslichkeitskurve des $CoCl_2$ die Existenz verschieden gefärbter Hydrate in den Lsgn. dieses Salzes, womit er sich bezüglich Erklärung der Bläuung auf den Standpunkt Potilizins stellt. Charpy (C. r. **113**. 794) kommt durch Untersuchung der Dampfspannung der Lsgn. von $CoCl_2$ zum Schlusse, dass die Verbindung in der Lsg. in zwei Zuständen existire, die der rothen und der blauen Lsg. entsprechen.

Bildungswärme des Hexahydrats aus $(CoCl_2.6H_2O)$ 97670 cal., aus $(CoCl_2.6H_2O)$ 21190 cal., Lösungswärme —2850 cal. (Thomsen, Thermsch. Unters. III. 306).

$CoCl_2.2H_2O$, durch Erhitzen von $CoCl_2.6H_2O$ auf 121° oder nach Sabatier (Bl. **51**. 88) durch Trocknen im Vakuum dargestellt, bildet eine tiefviolette, kryst. Masse, durch Entwässerung neben H_2SO_4 erhalten ein dunkelpfirsichrothes Pulver.

$CoCl_2.4H_2O$ bildet rothe Kryst., welche nach Bersch beim Erhitzen

ohne Gewichtsverlust blau werden. Vergl. die obigen Angaben von Potilizin. Auch die Beobachtungen von Mills bezüglich Entwässerung des Hexahydrats stimmen mit denen von Bersch nicht überein.

Das von Rammelsberg (Kryst. Ch. 47) beschriebene Octohydrat vermochte Marignac nicht zu erhalten. Ditte (A. ch. [5] **22.** 552) erhielt aus einer HCl enthaltenden Lsg. $CoCl_2$ mit 1,5 bis 2 Mol. H_2O.

Spectrum einer Lsg. von $CoCl_2$ siehe Russell (Ch. N. **51.** 259). Das Absorptionsspectrum einer wässerigen Lsg. von $CoCl_2$ (bei Gegenwart von HCl?) zeigt nach Russell und Orsmann (Ch. N. **59.** 93) eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Absorptionspectrum einer ätherischen Lsg. von Fe_2Cl_6, welche man erhält, wenn man eine wässerige Lsg. von (kobaltfreiem) Fe_2Cl_6 mit viel HCl versetzt und mit Ae. schüttelt.

Basisches Kobaltochlorid $CoCl_2.3CoO + 3\frac{1}{2}H_2O$ wurde von Habermann (M. **5.** 432) durch Zusatz von heissem verd. NH_3 zu siedender Lsg. von $CoCl_2$ als pfirsichblüthfarbiger Niederschlag erhalten.

Ammoniumkobaltochlorid $CoCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$, monokline, zerfliessliche Kryst. (Hautz, A. **66.** 284), Merrick (J. **1876.** 251) konnte das Salz aus gemischten Lsgn. des Komponenten nicht erhalten.

Kobaltochloridammoniak, Kobaltchlorürammoniak, $CoCl_2.4NH_3$, aus dem trockenen Chlorid und gasförmigem NH_3 erhalten; röthlichweisses, voluminöses Pulver. Wird bei 120° unter Verlust von $2NH_3$ blau und dann an feuchter Luft sofort roth. Schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer blauen Flüss., welche kryst. erstarrt und dann blauschwarze Nadeln der Zusammensetzung $CoCl_2.NH_3.NH_4Cl$ enthält. Die letzte Verbindung entsteht auch neben HCl beim Erhitzen von $CoCl_2$ im Dampfe von NH_4Cl (Rose, Unters. über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871).

$\mathbf{CoCl_2.6NH_3}$ entsteht, wenn man eine Lsg. von $CoCl_2$ mit überschüssigem NH_3 versetzt und erh., bis der grünlichblaue Niederschlag sich zu einer rosenrothen Flüss. gelöst hat, und verschlossen stehen lässt. Dabei scheidet sich die Verbindung in hellmorgenrothen Octaëdern aus, welche über H_2SO_4 unter Verlust von NH_3 hellblau werden und sich bei 120° in $CoCl_2.2NH_3$ umwandeln (Frémy, Rose). Bei Gegenwart von Ni sammelt sich dieses in den rothen Kryst. an.

Verbindungen von $CoCl_2$ mit organischen Basen haben Lippmann und Vortmann (A. W. **78.** [2] 596) und Lang (B. **1888.** 1588) dargestellt.

$\mathbf{CoCl_2.SnCl_4 + 6H_2O}$ entsteht aus der warm gemischten Lsg. gleicher MG. der Komponenten; Rhomboëder vom SG. 2,699 (Jörgensen, Dansk. Vid. Selks. Skr. [3] 6. 1865).

$\mathbf{CoCl_2.2CdCl_2 + 12H_2O}$ scheidet sich beim Verdampfen der gemischten konz. Lsgn. von 3 MG. $CoCl_2$ und 4 MG. $CdCl_2$ an mässig warmem Orte in rothen, rhombischen Säulen ab.

Mercurikobaltochlorid, rothe, zerfliessliche Säulen (v. Bonsdorff).

Kobaltochlorat $Co(ClO_3)_2 + 6H_2O$, aus $Ba(ClO_3)_2$ und $CoSO_4$ erhalten; reguläre, zerfliessliche Octaëder vom S. 50°, lösl. in Alk., zersetzt sich bei 100° in Cl, O, H_2O und Co_2O_3 (Wächter, J. pr. **30.** 321).

Kobalt und Brom.

Kobaltbromür.

Kobaltobromid.

$CoBr_2$; MG. 218,12[1]); enthält in 100 Thln. 26,87 Co, 73,13 Br.

Aus Co und Br-Dampf in der Glühhitze (Berthemot, A. ch. 44. 391) oder aus seinem Hydrate durch Erhitzen (Rammelsberg, P. A. 55. 244); grüne oder blaugrüne, unter theilweiser Zersetzung schmelzbare Masse, zerfliesst an der Luft zu einer rothen Lsg.

Eine Lsg. von $CoBr_2$ entsteht auch durch Einwirkung von H_2O und Br auf Co. Die Lsg. hinterlässt, neben H_2SO_4 verdunstend, rothe, verwitterbare Krystalle eines zerfliesslichen Hydrats (Rammelsberg), nach Hartley (Soc. [2] 12. 214) $CoBr_2 + 6H_2O$. Das Hexahydrat hinterlässt bei 100° $CoBr_2.2H_2O$ als blaue Masse, welche sich bei 130° in glänzend grünes, amorphes $CoBr_2$ umwandelt. Bildungswärme von $CoBr_2$ in wässeriger Lsg. aus (Co, Br_2, aq) 72940 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 306.

Kobaltbromür-Ammoniak $CoBr_2.6NH_3$ entsteht aus den trockenen Komponenten (Rammelsberg), löst sich in H_2O mit brauner Farbe unter Abscheidung grüner Flocken.

Kobaltobromat $Co(BrO_3)_2 + 6H_2O$ wird wie das Chlorat erhalten und ist damit isomorph, auch sonst dem Chlorat im Verhalten ähnlich. Lösl. in 2,2 Thln. H_2O, bildet beim Kochen der Lsg. Co_2O_3 und Br (Rammelsberg, P. A. 55. 71).

Kobalt und Jod.

Kobaltjodür.

Kobaltojodid.

CoJ_2; MG. 311,68[2]); enthält in 100 Thln. 18,80 Co, 81,20 J.

Aus Co und J beim Erhitzen; graugrüne Masse, löst sich in wenig H_2O mit grüner (Erdmann, J. pr. 7. 354) oder brauner (Rammelsberg) in mehr H_2O mit rother Farbe, auch in Alk. lösl. Eine rothe Lsg. erhält man nach Erdmann durch Einwirkung von H_2O und J auf pulveriges Co unter beträchtlicher freiwilliger Erhitzung. Die wässerige Lsg. hinterlässt beim Abdampfen eine dunkelgrüne zerfliessliche Masse.

---

[1]) Minimum.
[2]) Minimum.

$CoJ_2.6H_2O$ scheidet sich in breiten, hexagonalen Prismen aus, wenn man eine Lsg. von CoJ_2 eindampft, bis sie grün geworden, und dann auf 16° abkühlt, wobei sie braun wird. Bei weiterem Abdampfen erhält man $CoJ_2.2H_2O$ und aus diesem bei 130° CoJ_2 als schwarzen, graphitartigen Rückstand (Hartley, Soc. [2] **12**. 214). Bildungswärme von CoJ_2 in wässeriger Lsg. aus (Co, J_2, aq) 42520 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

Kobaltjodür-Ammoniak $CoJ_2.6NH_3$ ist wie die analoge Br-Verbindung zu erhalten (Rammelsberg).

Kobaltojodat $Co(JO_3)_2.H_2O$ erhielt Rammelsberg (P. A. **44**. 561) beim Erhitzen von Kobaltokarbonat und wässeriger HJO_3 und Erkaltenlassen sowie beim Abdampfen der Mutterlauge als violette Krystallkrusten, welche ihr H_2O bei 200° verloren und beim Glühen in J, O und Co_3O_4 zerfielen. Lösl. in 248 Thln. H_2O von 15°, in 90 Thln. von 100°. Löst sich in wässerigem NH_3 mit rothbrauner Farbe. Clarke erhielt aus einer verdunstenden Lsg. des Salzes rothe Kryst. von $Co(JO_3)_2 + 6H_2O$, welche bei 135° 4 Mol. H_2O abgaben. SG. bei 16° 3,6426, bei 21° 3,6893 (Sill. [3] **14**. 280).

Kobaltoperjodat $7CoO.2J_2O_7 + 18H_2O$ will Lautsch (J. pr. **100**. 89) beim Abdampfen einer Lsg. von überschüssigem $CoSO_4$ über trockenem Natriumperjodat und Ausziehen des Rückstandes mit H_2O als gelblichgrünes Pulver erhalten haben. Rammelsberg (B. **1**. 70) vermochte es so nicht zu gewinnen. Er erhielt nur Kobaltojodat und Kobaltoxyd.

Kobalt und Fluor.

Kobaltfluorür, Kobaltofluorid $CoFl_2 + 2H_2O$ entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Kobaltkarbonat in überschüssiger, wässeriger HFl bis zur Kryst. Rosenrothe Krystallkrusten, lösl. in HFl enthaltendem und unzersetzt in geringem Masse auch in reinem H_2O (Gay-Lussac, Thénard, Berzelius).

Basisches Kobaltofluorid $(CoO.CoFl_2)_2 + H_2O$ entsteht als blassrothes Krystallpulver aus dem vorhergehenden beim Kochen mit H_2O neben HFl (oder saurem Kobaltfluorür) oder auch bei Behandlung von überschüssigem Kobaltkarbonat mit wässeriger HFl (Berzelius, P. A. **1**. 26).

$KFl.CoFl_2 + H_2O$, rosarothe Kryst., aus den gemischten Lsgn. der Komponenten beim Verdunsten erhalten (Wagner, B. **1886**. 896).

$NaFl.CoFl + H_2O$ dem vorhergehenden ähnlich und analog dargestellt (Wagner), ebenso:

$2NH_4Fl.CoFl + 2H_2O$.

Kobalt und Schwefel.

Dreiviertel-Kobaltsulfid Co_4S_3 entsteht nach Hortdahl (C. r. **65**. 75) beim Einwerfen von S in eine Retorte, in welcher Co im

Glühen erhalten wird, als metallisch graue (graugelbe, Berzelius) Masse von blätteriger Struktur, ist jedoch nach Proust CoS. In verd. Säuren unter Entwickelung vou H_2S llösl. Bildet sich auch beim Weissglühen von $CoSO_4$ im Kohletiegel als geschmolzene Masse von körnigem Bruche, magnetisch (Hortdahl, Berthier), und beim Rothglühen von käuflichem Kobaltsulfid in Form messinggelber, geschmolzener, stark magnetischer Kugeln (Hortdahl).

Einfach-Schwefelkobalt, Kobaltosulfid, Kobaltsulfür CoS; MG. 90,58[1]); enthält in 100 Thln. 64,69 Co, 35,31 S, findet sich natürlich als Syepoorit (Middelton, Phil. Mag. [3] **18**. 352), entsteht aus seinem Hydrate (siehe weiter unten) durch Erhitzen für sich unter Luftausschluss (Proust) oder mit S im H-Strome (Rose, P. A. **110**. 120) oberhalb einer bestimmten T., unterhalb welcher CoS_2 und Co_2S_3 gebildet werden. — Proust erhält CoS auch durch Erhitzen von CoO und S und Hortdahl in Form schön metallglänzender, gelblichstahlgrauer, nicht magnetischer, kleiner Prismen, leicht in verd. Mineralsäuren, langsamer in Essigsäure lösl., beim Zusammenschmelzen von trockenem $CoSO_4$ mit BaS und NaCl (Geuther, A. **129**. 250), in amorphem Zustande durch Erhitzen von Co mit wässeriger, SO_2 im geschlossenen Rohre auf 200°.

Hydratisches CoS wird durch Alkalisulfid aus Lsgn. von Kobaltosalzen, durch H_2S aus einer Lsg. von Kobaltoacetat (bei Abwesenheit freier Essigsäure), sowie aus $Co(OH)_2$ oder Kobaltokarbonat gebildet; schwarz, in kalten, verd. Mineralsäuren nur sehr wlösl., in verd. Essigsäure ganz unlösl. Ueber Verhalten von H_2S gegen Kobaltsalzlsgn. siehe Baubigny (C. r. **105**. 751 und Terreil (Bl. [3] 6. 913). Es löst sich in konz. H_2SO_4 oder HCl unter Entwickelung von H_2S, oxydirt sich in feuchtem Zustande an der Luft allmählich zu $CoSO_4$ und setzt sich mit den Lsgn. von Salzen des Cu, Ag, Pb, Cd, Fe und Ni zu deren Sulfiden und den entsprechenden Kobaltosalzen um (Proust, Anthon, Repert. 9. 44). In kochender Lsg. von NH_4Cl löst es sich nur langsam und unvollständig (Clermont, Bl. **1879**). Nach Anthon wird es auch durch Einwirkung von hydratischem MnS auf Kobaltosalzlsgn. erhalten. Bildungswärme aus (Co, S, H_2O) 21740 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 306).

Vierdrittel-Schwefelkobalt Co_3S_4 findet sich natürlich als Limneït oder Kobaltkies in regulären, röthlich-silberweissen, mitunter gelb angelaufenen, metallglänzenden Kryst. vom SG. 4,8 bis 5 und Härte 5,5. Entsteht durch Erhitzen einer Lsg. von $CoCl_2$ mit Kaliumpolysulfid auf 160° als schwarzgraues, luftbeständiges Pulver (Sénarmont, A. ch. [3] **30**. 141).

Kobaltisulfid, Anderthalb-Schwefelkobalt, Kobaltsesquisulfid Co_2S_3 entsteht beim Erhitzen von Co_2O_3 in H_2S bis nicht ganz zum Glühen (Berzelius) oder durch stärkeres Glühen eines Kobaltoxyds mit S und KOH und Wegwaschen der lösl. Reaktionsprodukte; kryst., graphitartig (Berzelius, Fellenberg, P. A. 50. 73); durch Glühen von Kobaltooxysulfid Co_2OS in H_2S erhalten, dunkelgraues Pulver (Arfvedson, P. A. 1. 64). Wird von Cl in der Kälte nicht,

[1]) Minimum.

in der Hitze langsam angegriffen (Rose, P. A. **42.** 540), bildet mit Cl in der Hitze $CoCl_2$ und Chlorschwefel (Fellenberg).

Hydratisches Kobaltsulfid wird durch $(NH_4)_2S$ aus Roseo- und Purpureokobaltsalzen, sowie aus an der Luft gestandenen, ammoniakalischen Kobaltosalzlsgn. gefällt; unlösl. in KCN (Dingler, Berz. J. **10.** 139; Fleck, J. pr. **97.** 303).

Zweifach-Schwefelkobalt CoS_2 entsteht, wenn Kobaltokarbonat mit 1,5 oder CoO mit 3 Thln. S bis nicht zum Glühen, eventuell wiederholt, bis das Produkt schwarz geworden ist, erh. wird, oder wenn H_2S auf CoO beträchtlich unter der Glühhitze einwirkt und das Produkt mit HCl ausgekocht wird. Beständig gegen Alkalien und Säuren, wird jedoch von HNO_3 oder Königswasser angegriffen. Feucht, oxydirt es sich an der Luft zu H_2SO_4 und $CoSO_4$. Gibt beim Glühen je nach der T. mehr oder weniger S ab (Setterberg, P. A. **7.** 40).

Kobaltooxysulfid Co_2OS entsteht nach: $2CoSO_4 + 5H_2 = Co_2OS + 5H_2O + SO_2$ in der Glühhitze als dunkelgraues, gesintertes Pulver, liefert mit kalter HCl $CoCl_2$ und CoS, mit heisser $CoCl_2$ und H_2S (Arfvedson, P. A. **1.** 64).

Kobaltothiosulfat, Kobaltohyposulfit $CoS_2O_3 + 6H_2O$ entsteht bei Fällung von $CoSO_4$ mit einer Lsg. von SrS_2O_3 und Eindampfen des Filtrats in gelinder Wärme. Verwandelt sich unter 100° in eine (blaue) halbflüss. Masse, welche bei weiterem Erhitzen H_2O und SO_2 entweichen lässt und S abscheidet (Rammelsberg, P. A. **67.** 631; vergl. Terreil, Bl. [3] **6.** 913).

Natriumkobaltothiosulfat $5Na_2S_2O_3 . 2CoS_2O_3 + 25H_2O$, dunkelblaue, quadratische Kryst., aus den gemischten Lsgn. von $CoCl_2$ und $Na_2S_2O_3$ auf Zusatz von Alk. und Ae. sich ausscheidend (Jochum, Ch. C. **1885.** 642).

Kobaltosulfit $CoSO_3 + 5H_2O$ oder $CoSO_3 + 3H_2O$ entsteht, wenn Kobaltkarbonat in H_2O vertheilt und durch Einleiten von SO_2 gelöst wird. Nach dem Kochen und Stehenlassen im geschlossenen Gefässe scheiden sich körnige Kryst. des Pentahydrats (Muspratt, A. **30.** 280), beim Eindampfen im H-Strome kleine, pfirsichblüthrothe Krystalle des Trihydrats ab. In H_2O fast unlösl. (Rammelsberg, P. A. **67.** 361).

Kaliumkobaltosulfit $K_2SO_3 . CoSO_3 + H_2O$ entsteht, wenn $Co(OH)_2$ mit einer Lsg. von $KHSO_3$ gekocht oder $CoSO_3$ oder $CoCl_2$ mit K_2SO_3 erh. wird. Blassrother, kryst. Niederschlag, oxydirt sich an der Luft unter Schwärzung (Schulze, Jenaer Zeitschr. f. Med. u. Nat. **1.** 428), vielleicht unter Bildung von

Kaliumkobaltisulfit, welches von der beiläufigen Zusammensetzung $K_2SO_3 . Co_2(SO_3)_3$ durch Erwärmen von hydratischem Co_2O_3 mit einer Lsg. von K_2SO_3 unter Auftreten alkalischer Reaktion von Geuther (A. **128.** 163) als röthlichgelber, unlösl. Niederschlag erhalten wurde. Löst sich in wässeriger SO_2 und in HCl, schwärzt sich an der Luft und lässt sich nicht unzersetzt trocknen (vergl. Schulze l. c.).

Natriumkobaltosulfit wie das analoge K-Salz erhalten; dunkelroth, nicht kryst. (Schulze). Verwandelt sich an der Luft in

Natriumkobaltisulfit (?), ein braunes, kryst. Salz, welches bei 100° H_2O verliert und sich schwärzt (Schulze).

Ammoniumkobaltosulfit $(NH_2)_4SO_3 . CoSO_3 + xH_2O$ (Berglund, B. **1874**. 469) rosenroth, sehr oxydabel.

Kobaltischwefelige Säure, vermuthlich $H_6[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})]$, wurde von Berglund (B. **1874**. 469) in Form ihrer wässerigen Lsg. erhalten, indem das Salz $(NH_4)_2\overset{II}{Co_2}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})]$ in verd. HCl oder HNO_3 gelöst wurde, oder reiner durch Zersetzung des Ag-Salzes $Ag_6[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})]$ mittelst HCl (siehe weiter unten). Sie zersetzt sich leicht unter Abgabe von SO_2 zu ihrem Kobaltosalze $\overset{II}{Co_3}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})]$. Nach der Zusammensetzung ihrer nachfolgenden Salze ist sie eine sechsbasische Säure. Die SO_2 in den Salzen lässt sich selbst durch rauchende HNO_3 nur schwierig in H_2SO_4 überführen. Ihre Konstitution ist durch einen der folgenden Ausdrücke wiederzugeben: $(H—O—\overset{IV}{SO}—O)_3 \equiv Co—Co \equiv (O—\overset{IV}{SO}—O—H)_3$ oder $(H—O—\overset{VI}{SO_2})_3 \equiv Co—Co \equiv (\overset{VI}{SO_2}—O—H)$. Ihre Salze und Doppelsalze sind meist amorph, in H_2O wenig oder gar nicht lösl., röthlichgelb. Von verd. HCl oder HNO_3 werden sie gelöst. Sie wurden dargestellt, indem zur Lsg. des Ammoniumkobaltosalzes in HCl oder HNO_3 die entsprechenden Metallhydroxyde, -acetate oder -nitrate hinzugefügt wurden.

Salze mit einem Metalle:

$Ca_3[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + xH_2O$ $\quad$ $Co_3[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + 9H_2O$

$Ba_3[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + 12H_2O$ $\quad$ $Bi_2[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + xH_2$

$Ag_6[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + xH_2O$

Salze mit zwei Metallen:

$K_4\overset{II}{Co}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + xH_2O$ $\quad$ $(NH_4)_2\overset{II}{Co_2}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + 14H_2O$

$(NH_4)_4\overset{II}{Co}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + 8H_2O$ $\quad$ $Ag_4\overset{II}{Co}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + xH_2O$

Den Ausgangspunkt für die ganze Reihe bildet die Verbindung:

Ammoniumkobaltokobaltisulfit $(NH_4)_2SO_3 . 2CoSO_3 . Co_2(SO_3)_3 + 14H_2O = (NH_4)_2\overset{II}{Co_2}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})] + 14H_2O$ entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine an der Luft braungewordene ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$ oder Kobaltacetat bis zur Sättigung. Schon während des Einleitens scheidet sich das Salz als undeutlich kryst., gelbliche Fällung ab. Bei länger fortgesetzter Oxydation der Mutterlauge an der Luft wurde das Salz $(NH_4)_4\overset{II}{Co}[(SO_3)_6(\overset{VI}{Co_2})]$ in braunen, rhombischen Krystallen, wie die erste Verbindung in H_2O fast unlösl., in verd. Säuren llösl.. erhalten. Aus der Lsg. des Salzes $(NH_4)_2Co_2(SO_3)_6Co_2$ in verd. HCl oder HNO_3 lassen sich andere Salze der kobaltischwefeligen Säure durch Zusatz von freiem Alkali, Alkalinitrat, Alkaliacetat oder der entsprechenden Salze oder Hydroxyde anderer Metalle in Form ganz amorpher, voluminöser, in H_2O ganz unlösl., röthlichgelber Fällungen erhalten.

Berglund bringt die beschriebenen Verbindungen in Analogie mit den Salzen der kobaltisalpetrigen Säure $H_6[(NO_2)_6(\overset{VI}{Co_2})]$.

Kobaltodithionat $CoS_2O_6 + 6H_2O$, durch Umsetzung von $Ba_2S_2O_6$ mit $CoSO_4$ erhalten; rosenrothe, in H_2O sehr llösl., aber nicht zerfliessliche Krystallmase (Heeren).

Ammoniakverbindung des Kobaltodithionaths (Rammelsberg, P. A. 48. 295).

Kobaltosulfat.

Kobaltvitriol.

$CoSO_4 + 7H_2O$; MG. 280,14; 100 Thle. enthalten 20,92 Co, 34,20 SO_4, 44,88 H_2O.

Natürlich als Bieberit. Scheidet sich aus der Lsg. des Metalls, Oxyduls oder Karbonats in verd. H_2SO_4 schwierig in rothen, monoklinen Prismen (Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève **1855**. 49), in schiefen, rhombischen Säulen von der Form des Eisenvitriols (Brooke, Ann. Phil. **22**. 120, Mitscherlich) aus. SG. 1,924 (Schiff), 1,958 (Schröder). Geschmack stechend, metallisch, schwach bitter. Lösl. in 24 Thln. kalten H_2O (Persoz), unlösl. in Alk. Wird aus wässeriger Lsg. durch Eisessig vollkommen ausgefällt. Nach Tobler (A. **95**. 193) lösen 100 Thle. H_2O bei

	3°	10°	20°	24°	29°	35°	44°	50°	60°	70°
Thle. $CoSO_4$	26,2	30,5	36,4	38,9	40	46,3	50,4	55,2	60,4	65,7

(vergl. Hauer, J. pr. **103**. 114). S. 96 bis 98° (Tilden, J. **1884**. 178). An der Luft verwitterbar, verliert das H_2O vollständig beim Erhitzen, wird dabei undurchsichtig und rosenroth und kann ohne merklichen Verlust an SO_3 geglüht werden (Proust). Farbe im Vergleich zu der des Ni (Müller, J. pr. **96**. 344). Lösungswärme —3570 cal. Bildungswärme aus (Co, O_2, SO_2, $7H_2O$) 162970 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 306). Dissociation in wässeriger Lsg. (Müller-Erzbach, P. A. [2] **26**. 409). Bei 40 bis 50° lässt die Lsg.

$CoSO_4 + 6H_2O$ in tafelförmigen, monoklinen Krystallen, isomorph mit dem analogen Zn- und Mg-Salze kryst. (Marignac). Beim Eingiessen einer Lsg. von $CoSO_4$ in konz. H_2SO_4 entsteht

$CoSO_4 + 4H_2O$ als pfirsichblüthrothes Pulver (Fröhde, J. **1866**. 244). Erh. man nach Zusatz von H_2SO_4 die Flüss. mit dem Tetrahydrate bis zum Auftreten weisser H_2SO_4-Dämpfe, so erhält man

$CoSO_4 + H_2O$ als pfirsichblüthrothes Pulver. Das Monohydrat entsteht auch durch Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit konz. H_2SO_4 und etwas H_2O auf 220° (Vortmann, B. **1882**. 1888). Etard (C. r. **87**. 602) erhielt das

Wasserfreie Kobaltosulfat, $CoSO_4$, in röthlichen, hexagonalen Prismen durch Lsg. des Heptahydrats in konz. H_2SO_4 und Kochen.

C, CO, H reduciren das Sulfat in der Glühhitze zu Sulfid (Donath, D. **236**. 327).

Basisches Kobaltosulfat wird nach Berzelius aus neutralem Sulfat mit einer ungenügenden Menge Alkali fleischroth gefällt.

$4CoO.CoSO_4.4H_2O$ erhielt Habermann (J. **1884**. 321) durch Fällung einer heissen Kobaltsulfatlsg. mit der entspechenden Menge

NH_3 als blauen, flockigen Niederschlag, welcher bei 292° in braunschwarzes $4CoO.CoSO_4$ (?) übergeht.

$5CoO.CoSO_4.10H_2O$ erhielt Athanasesco (C. r. **103**. 271) durch mehrstündiges Kochen einer Lsg. von $CoSO_4$ mit $CoCO_3$ oder $BaCO_3$ und Erhitzen der filtr. Flüss. in zugeschmolzenen Röhren auf 200° als hellblaues, kryst. Pulver.

Kaliumkobaltosulfat $K_2SO_4.CoSO_4 + 6H_2O$, monokline, tafelförmige Krystalle (Murmann und Rotter, A. W. **34**. 163; Sénarmont. A. ch. [3] **33**. 39). SG. 2,154 (Schiff), des H_2O-freien Salzes 3,103 bei 4° (Schröder). Nach Tobler (l. c.) lösen 100 Thle. H_2O bei

	0°	12°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	49°
H_2O-freies Salz	19,1	30,0	32,5	39,4	45,3	51,9	55,4	64,6	81,3

100 Thle. ges. Lsg. enthalten bei

	20°	40°	60°	80°
H_2O-freies Salz	14	19,5	24,4	31,8

$3K_2SO_4.2CoSO_4$ entsteht durch Erhitzen von Kaliumkobaltinitrit mit konz. H_2SO_4 (Sadtler, Sill. [2] **49**. 192).

Ammoniumkobaltosulfat $(NH_4)_2SO_4.CoSO_4 + 6H_2O$, isomorph mit dem vorhergehenden Salze, ferner mit den beiden analog zusammengesetzten Doppelsalzen des Mg, Zn und Ni. Nach Müller (P. A. **96**. 140) pleochroïtisch, nach Sénarmont (A. ch. [3] **33**. 391) schwach dichroïtisch. SG. 1,873 (Schiff). 100 Thle. H_2O lösen nach Tobler (l. c.) bei

	0°	10°	18°	23°	35°	40°	45°	50°	60°	75°
H_2O-freies Salz	8,9	11,6	15,2	17,1	19,6	22,3	25,0	28,7	34,5	43,3

Kobaltomagnesiumsulfat $MgSO_4.3CoSO_4 + 28H_2O$ (Winkelblech).

Kobaltozinksulfat, grosse, rothe, vierseitige Säulen (Link, Crell, A. **1790**. I. 32).

Cuprikobaltosulfat $CuSO_4.2CoSO_4 + 12H_2O$, kurze, trikline Prismen (v. Hauer, P. A. **125**. 637; Brezina, P. A. **125**. 638; Jannetaz, P. A. [2] Beibl. 8. 219). **$CuOS_4.2CoSO_4 + 30H_2O$** (Liebig, Schw. **47**. 495). Isomorphe Mischungen von $CuSO_4$ und $CoSO_4$ siehe bei Wohlwill (Dissert. Göttingen **1860**. 50).

Salze des Typus $2\overset{I}{M}_2SO_4.\overset{II}{M}SO_4.CoSO_4 + 12H_2O$, worin $\overset{I}{M} = K$ oder NH_4, $\overset{II}{M} = Mg$, Zn, Cu, Mn, Fe, sind von Vohl (A. **94**. 57) dargestellt und beschrieben worden.

Kobaltisulfat, angenähert $Co_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, wurde von Hugh Marshall (Soc. Edinburgh **59**. 760) erhalten, als er eine Lsg. von $CoSO_4$ mit oder ohne einen Zusatz von $KHSO_4$ elektrolysirte. Dabei waren die Elektroden durch ein Diaphragma getrennt und wurde die Flüss. an der Anode gekühlt. Blaue, seideglänzende, dünne, kleine Nadeln. Zersetzt sich in trockener Atmosphäre rasch unter Verlust von H_2O zu einem erst braunen, dann röthlichen Pulver; in feuchter Atmosphäre hält es sich längere Zeit unverändert. In H_2O sehr llösl., aber die Lsg. zersetzt sich sofort und nimmt eine dunkle Purpurfärbung an, wird dann grau, zuletzt rosa unter Entwickelung von viel O. Löst sich in verd. H_2SO_4 leicht und ohne sofortige Zersetzung zu

einer grünlichblauen Flüss., welche durch Reduktionsmittel sofort, ohne diese in zwei bis drei Tagen reduzirt wird. Alkalien fällen die unzersetzte Lsg. schwarz. Konz. H_2SO_4 löst das Salz mit tief rothbrauner Farbe, HCl unter Entwickelung von Cl.

Kobaltikaliumalaun wurde von Hugh Marshall (Soc. Edinburgh **59**. 760) durch Elektrolyse einer freie H_2SO_4 und K_2SO_4 enthaltenden Lsg. von $CoSO_4$ oder durch Zusatz von K_2SO_4 zu einer H_2SO_4 enthaltenden Lsg. von Kobaltisulfat erhalten. Reguläre Octaëder, zeigt in Lsg. das Verhalten des Kobaltisulfats.

Kobaltiammoniumalaun wurde von Hugh Marshall analog dem Kobaltikaliumalaun gewonnen. Reguläre, tiefblaue Octaëder.

Kobalt und Stickstoff.

Gegenüber den älteren Angaben, dass Stickstoffkobalt weder direkt aus den Elementen noch aus Kobaltoxyden oder $CoCl_2$ erhalten werden könne (Vorster, J. **1861**. 311; vergl. dagegen Frémy, J. **1861**. 284), schliesst St. Edme aus der Beobachtung, dass in N geglühtes Co zwar nicht passiv gegen HNO_3, aber doch merklich langsamer von dieser Säure angegriffen wird, dass das Metall in der Glühhitze geringe Mengen von N aufzunehmen vermöge (C. r. **109**. 304).

Kobaltiamine oder Kobaltiake.

Während die additionellen Verbindungen von Kobaltosalzen, welche entstehen, wenn auf die trockenen Verbindungen NH_3-Gas oder auf die gelösten sehr konz. wässeriges NH_3 bei Luftabschluss einwirkt (siehe bei den einzelnen Kobaltosalzen, ferner bei H. Rose, P. A, **20**. 147; F. Rose, Ueber ammon. Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871; Frémy, A. ch. [3] **35**. 527; Rammelsberg, P. A. **55**. 245; **48**. 155; **44**. 561; Bersch, A. W. **56**. [2] 729), äusserst zersetzlich sind und den Kobaltocharakter in keiner Weise verleugnen, entstehen durch Einwirkung von Luft auf ammoniakalische Kobaltosalzlsgn., sowie in Folge sekundärer Reaktionen durch Wechselwirkung von NH_3, Ammoniumsalzen, H_2O und Säuren mit den primär gebildeten Produkten eine Reihe von Verbindungen, welche allen Erfahrungen nach als Abkömmlinge von Basen zu betrachten sind, welche Co mit 2 bis $6NH_3$ in innigerer Bindung enthalten.

Nachdem schon Bergmann die Löslichkeit der Kobaltsalze in wässerigem NH_3 bemerkt hatte, beobachtete Tassaert (A. ch. 1799. **28**. 95) die beim Stehen solcher Lsgn. an der Luft eintretenden eigenthümlichen Farbenwandlungen und machten Thénard (A. ch. 1803. **42**. 211) und Proust (A. ch. 1806. **60**. 264) auf die dabei stattfindende Absorption von O aufmerksam. Gmelin schloss auf Grund seiner quantitativen Versuche über die Aufnahme von O (Schw. **36**. 236) und mit ihm Pfaff (Schw. **35**. 486) und Dingler (Berz. J. **10**. 139) auf eine Beziehung dieser Verbindungen zu einer Kobaltsäure CoO_2, während Beetz (Berz. J. **25**. 169) im Hinblick auf die inzwischen von Rose (P. A. **20**. 147) ent-

deckten H_2O-freien Kobaltosalz-Ammoniakverbindungen sie für analoge Ammoniakdoppelverbindungen von Kobaltisalzen ansah, nachdem er sie vorher (P. A. 61. 489) gleichfalls von einer Kobaltsäure abgeleitet hatte. Durch die darauffolgenden Untersuchungen von Genth (A. 80. 275), Frémy (C. r. 32. 509, 808; A. ch. [3] 34. 90; 35. 257), Claudet (Phil. Mag. [4] 2. 253), Rogojski (C. r. 34. 186; A. ch. [3] 41. 445), Gregory (A. 87. 125), Gentele (J. pr. 69. 129), Gibbs und Genth (Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases. Washington 1856 und Dana ibid.), Schiff (A. 123. 1, 53), Braun (A. 125. 126), Mills (Phil. Mag. [4] 35. 245), Rose (Unters. üb. ammoniak. Kobaltverb. Heidelberg 1871 und Klein ibid.), Gibbs (Proc. Am. Acad. 10. 1; 11. 1) und die weiter unten citirten Autoren wurde festgestellt, dass theils durch den Oxydationsprozess selbst, theils durch sekundäre Vorgänge und die nachfolgende Wirkung von Säuren, Ammoniumsalzen u. s. w. eine grosse Klasse von salzartigen Verbindungen entsteht, deren Basen Co, N und H, und zwar die beiden letzteren fast immer in demselben Verhältnisse, wie sie im NH_3 vorkommen, und gegenüber dem Co in wechselnden Mengen enthalten. Zu diesen durch Oxydation ammoniakalischer Kobaltosalzlsgn. direkt oder indirekt darstellbaren Verbindungen kommen noch solche, welche durch Einwirkung von Alkalinitriten auf ammoniakalische und Ammoniumsalze enthaltende Lsgn. von Kobaltosalzen gewonnen werden.

Die Kobaltiamine lassen sich nach der Zahl der Ammoniakgruppen in die unten aufgezählten Reihen, viele der Reihen nach den gleichartigen Eigenschaften der ihnen angehörenden Verbindungen in mehrere Unterabtheilungen ordnen. Für einzelne dieser Verbindungen ergeben sich nach Petersen (mitgetheilt von Jörgensen, J. pr. [2] 41. 436 und Petersen, O. 10. 580) Molekulargewichte, die darauf hindeuten, dass in den Mol. derselben nicht $(\overset{VI}{Co_2})$, wie man allgemein vor Jörgensen und dieser selbst in früheren Abhandlungen angenommen hatte, sondern $\overset{III}{Co}$ enthalten ist. So lange diese Molekulargewichtsermittelungen nicht auf alle Reihen ausgedehnt sind, empfiehlt es sich, für die einzelnen Verbindungen die einfachsten Formeln und bei der Nomenklatur nicht wie bisher zu berücksichtigen, wie viele NH_3-Gruppen auf je ein Doppelatom, sondern wie viele derselben auf 1 At. Co vorhanden sind. Es ergeben sich, wenn wir an dieser Stelle von einigen wenigen derzeit noch nicht einreihbaren Verbindungen absehen, folgende Hauptklassen und Unterabtheilungen von Kobaltiaminverbindungen. In dieser Uebersicht bedeuten X und X′ verschiedene, unter Umständen auch gleiche, Säurereste oder elektronegative Atome und Atomgruppen, der innerhalb der eckigen Klammer stehende Ausdruck den konstanten Atomkomplex oder das Radikal der Reihe und innerhalb der Klammer befindliches X′ elektronegative Bestandtheile, welche im Gegensatze zu dem ausserhalb stehenden X besonders fest gebunden sind; OH_2 innerhalb der Klammer ist Konstitutionswasser, nach Jörgensen $-\overset{IV}{O}H_2-$; in der bisher üblichen Nomenklatur, welcher die verdoppelten Formeln zu Grunde gelegt waren, sind die Zahlworte unserer Reihennamen verdoppelt.

1. Diaminreihe $[Co(NH_3)_2]X_4\overset{I}{M}$; X ist hier ausschliesslich NO_2, an Stelle von $\overset{I}{M}$ kann die äquivalente Menge von $\overset{II}{M}$ stehen.

2. Triaminreihe $[Co(NH_3)_3]X_3$; $X = Cl, NO_3, NO_2, \frac{1}{2}SO_4$ u. s. w.
3. Tetraminreihe
   a) Praseoreihe $[X'_2Co(NH_3)_4]X$; $X' = Cl$ oder in der
   b) Croceoreihe $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$, welche als eine Unterabtheilung der Praseoreihe betrachtet werden kann, NO_2,
   c) Tetraminpurpureoreihe $[X'Co(NH_3)_4(OH_2)]X_2$,
   d) Tetraminroseoreihe $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$,
   e) Fuskoreihe $[Co(NH_3)_4](OH).X_2$.
      α) Frémy's Fuskosalze, isomer mit
      β) Vortmann's Fuskosalzen.
4. Pentaminreihe
   a) Pentaminpurpureoreihe $[X'Co(NH_3)_5]X_2$ und innerhalb derselben, je nachdem $X' = Cl, Br, \frac{1}{2} SO_4, NO_3, NO_2$, Pentaminchloropurpureo-, Pentaminbromopurpureo-, Pentaminsulfatopurpureo-, Pentaminnitratopurpureo- und Pentaminnitritopurpureo- (oder Xantho-)Reihe,
   b) Pentaminroseoreihe $[Co(NH_3)_5(OH_2)]X_3$.
5. Hexamin- oder Luteoreihe $[Co(NH_3)_6]X_3$.
6. Eine besondere Stellung nehmen die Oxykobaltiamine $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)]X_4$ und ihre nächsten Derivate ein.

Für die Beurtheilung der Konstitution der Kobaltamine sind selbstredend auch die Erfahrungen massgebend, welche an den stickstoffhaltigen Chrom-, Platin- und Rhodiumbasen, die sich in vielen Stücken den Co-Basen ausserordentlich ähnlich verhalten, gemacht wurden. Die Beobachtung Jörgensen's, dass die Funktion des NH_3 in vielen Metallammoniakverbindungen auch von tertiären organischen Stickstoffbasen übernommen werden kann, ohne dass der Charakter dieser Metallverbindungen dadurch wesentlich alterirt wird, führt direkt zur Annahme, welche von Claus und von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1859) vermuthungsweise schon früher ausgesprochen worden war, dass der N und H in den Kobaltiaminen wie in den ihnen analogen Verbindungen anderer Metalle als $—NH_3—$ vorhanden sei und dass eine grössere Zahl solcher zweiwerthiger Reste im Stande sei, sich zu mehr oder weniger langen Ketten einerseits mit dem Metallatom, andererseits unter einander und mit Säureresten X zu binden. Von grosser theoretischer Tragweite ist auch die bereits erwähnte Entdeckung Petersen's (s. u.), dass die Vertreter einiger Reihen von Kobaltiaminen ein einzelnes, trivalentes Co-Atom enthalten. Dadurch war die Frage nach der Vertheilung der $—\overset{v}{N}H_3—$-Reste bedeutend vereinfacht. In der That vermochte nun Jörgensen an der Hand dieser Beobachtung, sowie des eigenthümlichen Verhaltens der elektronegativen Atomgruppen in einigen dieser Verbindungen weitergehende, plausible Schlussfolgerungen bezüglich der Vertheilung der NH_3-Reste in den Tetramin-, Pentamin- und Hexaminverbindungen zu ziehen, welche weiter unten mitgetheilt werden sollen.

Diaminreihe.

Von Kobaltdiaminen sind nur Verbindungen des Typus $Co(NH_3)_2(NO_2)_3.MNO_2$ bekannt. Sie entstehen, so die K- und NH_4-

Verbindung, durch Einwirkung von MNO_2 auf eine viel NH_4Cl oder NH_4NO_2 enthaltende Lsg. von $CoCl_2$ oder aus diesen direkt darstellbaren Verbindungen durch doppelte Umsetzung. Sie wurden von Erdmann (J. pr. **97**. 385) entdeckt und auch von Gibbs untersucht. Sie sind gelbe oder braune kryst. Körper, in kaltem H_2O meist schwer, zum Theil sehr schwer lösl.

Diaminkobaltkaliumnitrit, Erdmann'sches Salz $Co(NH_3)_2(NO_2)K$. MG. ber. 316,1; gef. 288 (Petersen, O. **10**. 583). Beim Versetzen einer viel NH_4Cl enthaltenden Lsg. von $CoCl_2$ mit KNO_2 im Ueberschusse und gelindem Erwärmen entstehen gelbe bis grüngelbe, glimmerartige Schüppchen von inkonstanter Zusammensetzung, später unter gleichzeitiger Entwickelung von N_2O_3 braune, glasglänzende Prismen obiger Zusammensetzung. Nach Jörgensen (J. pr. [2] **23**. 249 Anmerk.) löst man 10 g Kobaltkarbonat in der eben zureichenden Menge HCl, fügt von letzterer noch einen Tropfen zu, verd. auf 200 ccm, löst in der Flüss. 70 g NH_4Cl, erw. auf 50° und giesst eine ebenso warme Lsg. von 100 g KNO_2 in 100 ccm H_2O zu. Nach halbstündigem Digeriren bei 50° scheidet sich beim Erkalten das Erdmann'sche Salz und ein schmutziggelber feiner Niederschlag aus, welcher sich von ersterem durch einmaliges Schlämmen zum grössten Theile trennen lässt. Das Rohprodukt wird aus wenig heissem H_2O umkryst. Ausbeute 100% des angewandten $CoCl_2$. Rhombische Kryst., in H_2O mit dunkelgelber Farbe lösl., lässt, in wässeriger Lsg. gekocht, NH_3, in einer engeren Röhre erh. N_2O_3 entweichen, gibt in seiner Lsg. weder mit KOH, noch mit $(NH_4)_2CO_3$ eine Fällung (Erdmann).

Diaminkobaltammoniumnitrit $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.NH_4$ wurde durch Verdunstung einer neutralen, am besten alkoholischen Lsg. von $CoCl_2$ mit viel NH_4NO_2 erhalten. MG. ber. 281, gef. im Mittel 297 (Petersen l. c.). Nach Sadtler entsteht daneben (Sill. [2] **49**. 198) $Co(NO_2)_6(NH_4)_3$ und $Co(NO_2)_5(NH_4)_2$. Ist die Lsg. sauer, so bildet sich auch etwas $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ (Gibbs).

Die Salze der Erdalkalien, des Co, Ni und Cu können wegen ihrer relativ grossen Löslichkeit nur durch Umsetzung der Chloride dieser Metalle mit der Ag-Verbindung erhalten werden (Gibbs). Die nachfolgenden Salze wurden durch Fällung dargestellt (Gibbs).

Diaminkobaltnitritblei $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2.Pb$, feine, spitze, orangebraune Blättchen.

Diaminkobaltthalliumnitrit $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.Tl$, sherryfarbiger Niederschlag, umkryst., gut ausgebildete Prismen.

Diaminkobaltmercuronitrit $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.Hg$, orangegelber, kryst. Niederschlag.

Diaminkobaltsilbernitrit $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.Ag$, gelber bis orangegelber Niederschlag, umkryst., glänzende Tafeln (Erdmann, Gibbs).

Triaminreihe.

Die Verbindungen der Triaminreihe $Co(NH_3)_3X_3$ scheinen aus den Tetraminkobaltsalzen durch Austritt von NH_3 zu entstehen. Denn Vortmann vermochte nach der von ihm empfohlenen Darstellungsmethode (B. **1882**. 1897) aus Tetraminkobaltkarbonat durch Lösen in NH_3 und Abdampfen unter Zusatz von etwas $(NH_4)_2CO_3$ und zweimalige Wiederholung dieser Operation aus dem Rückstande Triaminkobalt-

karbonat zu gewinnen. Auch die von Rose gegebene Vorschrift zur Darstellung des Dichrokobaltchlorids oder Triaminkobaltchlorids, der am längsten bekannten Verbindung dieser Reihe (s. u.), widerspricht dieser Anschauung nicht. Charakteristisch für die Verbindungen der Reihe ist ihre grosse Zersetzlichkeit gegenüber den Alkalien. Ihre Lsgn. scheiden auf Zusatz von Kalilauge sofort Kobalthydroxyd ab, während Tetraminsalze dies erst nach längerem Stehen, Pentamin- und Hexaminverbindungen erst in der Kochhitze thun.

Die Triaminsalze sind in H_2O bei Weitem löslicher als die Verbindungen der ammoniakreicheren Reihen. Durch Einwirkung konzentrirterer Säuren werden aus ihren Lsgn. Pentaminsalze gefällt.

Triaminkobaltchlorid, Dichrokobaltchlorid $Co(NH_3)_3Cl_3 + H_2O$ erhielt Rose (Untersuchungen über ammoniak. Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871), indem er bei gewöhnlicher T. auf ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$ Luft so lange einwirken liess, bis sich Kobalthydroxyd abzuscheiden begann, dann mit überschüssiger HCl versetzte und aus dem nach einiger Zeit abgeschiedenen Produkte die schwerer lösl. Verbindungen der höheren Reihen durch systematische Auslaugung mit kleinen Mengen H_2O entfernte. Vortmann (l. c.) löst rohes Tetraminkobaltkarbonat in H_2O unter Zusatz von NH_3 und etwas $(NH_4)_2CO_3$, dampft auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand in derselben Weise, dampft abermals ein und wiederholt dies ein drittes Mal. Der Rückstand enthält nun ausser Kobalthydroxyd wesentlich nur Triaminkobaltkarbonat. Er wird mit halbverd. HCl (d. i. 1 : 1) übergossen, wobei sich das Kobalthydroxyd unter Entwickelung von Cl löst, und die trübe Flüss. unter stetem Umschütteln bis eben zum Sieden erh., dann rasch mit H_2O gekühlt. Beim Erkalten scheidet sich Dichrokobaltchlorid, noch mit etwas Praseokobaltchlorid verunreinigt, als feinkryst. Pulver ab. Es wird davon durch Lösen in HCl-haltigem H_2O und. Filtr. befreit und aus der Lsg. wieder durch Zusatz von mehr konz. HCl, Erhitzen bis fast zum Kochen und Abkühlen abgeschieden. Statt vom Tetraminkobaltkarbonat kann man auch vom Kobaltokarbonat ausgehen, welches man durch 2tägiges Stehenlassen an der Luft in ammoniakalisch kohlensaurer Lsg., Eindampfen auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest und schliesslich zur Trockne im Vakuum in Tetraminkobaltkarbonat überführt. Triaminkobaltchlorid scheidet sich aus vollkommen neutraler Lsg. in plattenförmigen Aggregaten von gut ausgebildeten Pentagonaldodekaëdern, aus sauren Lsgn. in federartig gestreiften, zackigen Tafeln ab. Die kleineren Krystalle sind grün, grössere rothbraun bis undurchsichtig schwarz. Dieser Dichroïsmus ist besonders gut an zerdrückten grösseren Krystallen, sowie bei mikroskopischer Betrachtung eines Kryst. wahrzunehmen. Löst sich leicht in H_2O, anfangs mit grünlichblauer, dann mit rein blauer Farbe, in verd. Alk., verd. Säuren und konz. H_2SO_4. Aus letzterer Lsg. durch HCl fällbar. Die wässerige Lsg. bildet beim Kochen NH_3 und Kobalthydroxyd, die salzsaure Pentaminkobaltpurpureochlorid (Rose), beim gelinden Erwärmen Tetraminpurpureochlorid. Verhalten gegen Kalilauge s. o. $HgCl_2$ gibt einen dunkelgrünen, blätterigen Niederschlag, $K_2Cr_2O_7$ gelbgrüne Blätter, H_2PtCl_6 keine Fällung (Vortmann). Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum zu $CoCl_2$, NH_4Cl und N (Rose).

Triaminkobaltsulfat $[Co(NH_3)_3](SO_4)_3 + 6H_2O$. Das rohe Triaminkobaltkarbonat (s. o.) wird in verd. H_2SO_4 gelöst und aus dieser Lsg. durch Alk. das Triaminsulfat als rothes Oel gefällt, welches nach wiederholtem Durcharbeiten unter immer erneuerten Mengen Alk. fest wird. Die wässerige Lsg. des Triaminsulfats gibt mit HCl einen rothen Niederschlag, welcher sowohl Cl als SO_3 enthält und aus Tetraminsalzen besteht. K_2CrO_4 liefert einen schmutzig grünen, bald hellbraun werdenden Niederschlag, $K_2Cr_2O_7$ nur eine Trübung und erst nach längerer Zeit eine hellbraune Fällung (Vortmann); Künzel's (J. pr. 72. 209) „Hexaminkobaltsulfit" $[Co(NH_3)_3]_2(SO_3)_3 + H_2O$, nach unserer Nomenklatur Triaminkobaltsulfit, ist nach Geuther Luteokobaltnitrit-Kobaltinitrit (siehe bei den Luteokobaltsalzen).

Triaminkobaltnitrat $Co(NH_3)_3(NO_3)_3 + 4H_2O$. Kann analog dem Sulfate dargestellt werden. Wurde von Vortmann bei der Darstellung des Tetraminnitrats in dem in HNO_3 am leichtesten lösl. Antheile vorgefunden, als er oxydirte ammoniakalische Kobaltkarbonatlsg. auf einen kleinen Rest eindampfte, mit HNO_3 versetzte und den erhaltenen Niederschlag mit unzureichenden Mengen HNO_3-haltigen H_2O auszog. Wird aus seiner Lösung in sehr verd. HNO_3 durch weiteren Zusatz von HNO_3 gefällt und durch Auflsg. der Fällung in H_2O unter Zusatz von wenig HNO_3 und Verdunstenlassen neben H_2SO_4 und CaO als kirschrothes, kryst., zerfliessliches Salz rein gewonnen (Vortmann).

Triaminkobaltnitrit $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ erhielt Erdmann neben viel Xanthokobaltsalz beim Versetzen einer Lsg. von $CoCl_2$ mit einer Mischung von KNO_2 und NH_3 (J. pr. **97**. 406), Gibbs durch Einwirkung von NH_4NO_2 auf $CoCl_2$ bei Gegenwart einer geringen Menge freier Essigsäure. Scheidet sich aus der Reaktionsflüss. in hell bräunlichgelben, rhombischen Blättern, beim Umkryst. aus heissem H_2O in tief gelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen ab. Wlösl. in kaltem, ziemlich llösl. in heissem H_2O. Scheidet bei längerem Kochen in H_2O $Co_2(OH)_6$ ab (Erdmann). Gibt keinen Niederschlag mit K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ und $(NH_4)_2C_2O_4$, ebenso wenig mit Pentaminpurpureo- und -Roseosalzen oder Luteokobaltsalzen, woraus Gibbs auf die Abwesenheit der Radikale $Co(NH_3)_4$, $Co(NH_3)_5$, $Co(NH_3)_6$, $Co(NH_3)_2(NO_2)_4$ und $Co(NO_2)_6$ schliesst. Isomer mit Triaminkobaltnitrit sind: Luteokobaltkobaltnitrit $[Co(NH_3)_6].[Co(NO_2)_6]$, Luteokobaltdiaminkobaltnitrit $[Co(NH_3)_6].[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, Pentaminpurpureokobaltnitrit $[NO_2.Co(NH_3)_5]_3[Co(NO_2)_6]_2$, Xanthokobaltdiaminkobaltnitrit $[NO_2Co(NH_3)_5].[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$ und Croceokobaltdiaminkobaltnitrit $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2].[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, welche in derselben Reihenfolge durch Fällung von Luteokobaltnitrat mit dem Erdmann'schen Salze als orangegelber, körniger, von Luteokobaltnitrat mit Natriumkobaltnitrit als gelber, kryst. Niederschlag von Pentaminpurpureonitrat und Natriumkobaltnitrit in Form orangerother bis rubinrother octaëdrischer Kryst., von Xanthokokaltnitrat mit dem Erdmann-schen Salze als tief orangerother, aus H_2O umkryst. Niederschlag, von Croceokobaltnitrat mit dem Erdmann'schen Salze als orangegelber, aus heisser Lsg. körnig kryst. Niederschlag erhalten wurden (Gibbs).

Neutrales Triaminkobaltkarbonat $[Co(NH_3)_3]_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ (?). Die llösl. Partien von der Darstellung des Tetraminkobaltkarbonats werden aus ihrer wässerigen Lsg. durch Alk. gefällt und die kirschrothe ölige Fällung, welche aus dem basischen Karbonate besteht, in

H_2O gelöst, worauf man die Lsg. an der Luft verdunsten lässt. Das Salz hinterbleibt in Form eines kryst. Kuchens (Vortmann).

Basisches Triaminkobaltkarbonat $[Co(NH_3)_3(OH)(CO_3)]_2 + 3H_2O$ wird aus dem beim neutralen Karbonate erwähnten rothen Oele durch wiederholtes Lösen in H_2O und partielles Fällen mit Alk. anfangs ölig, nach längerem Verreiben mit Alk. kryst. erhalten (Vortmann).

Tetraminreihe.

Die Verbindungen dieser Reihe, welche einer vollständigeren Untersuchung bedürfen, zerfallen in folgende Unterabtheilungen:

Verbindungen der Praseoreihe $[X_2Co(NH_3)_4]X$.
„ „ Croceokobaltreihe $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$.
„ „ Tetraminpurpureoreihe $[XCo(NH_3)_4(OH_2)]X_2$.
„ “ Tetraminroseoreihe $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$.
„ „ Fuskokobaltreihe $[Co(NH_3)_4(OH)]X_2$.

Die Praseokobaltverbindungen enthalten zwei elektronegative Radikale oder At. X in festerer Bindung, derart, dass z. B. das Praseokobaltchlorid mit $AgNO_3$ in der Kälte nur ein Drittel seines Cl als AgCl fallen lässt. Jörgensen nimmt an, dass die Praseoverbindungen X_2 direkt an Co gebunden enthalten. Zieht man aus den kryoskopischen MG.-Bestimmungen von Petersen (Jörgensen, J. pr. [2] **41**. 436), welche für das unzweifelhaft in die Praseoreihe gehörende Diäthylendiamin-Dichlorpraseokobaltchlorid die Molekularformel $[Cl_2\overset{III}{Co}(C_2H_4NH_2)_2]Cl$ ergeben haben[1]), den Schluss, dass auch die anderen Praseokobaltverbindungen nur 1 At. dreiwerthigen Co im Mol. enthalten, so gelangt man in Anlehnung an die von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869) entwickelte Anschauungsweise mit Jörgensen zur Formel $\begin{matrix}X\\X\end{matrix}{>}Co{-}NH_3{-}NH_3{-}NH_3{-}NH_3{-}X$ als dem wahrscheinlichsten Ausdrucke für die Konstitution der Praseokobaltsalze. Die Praseoverbindungen gehen durch Aufnahme der Elemente des H_2O, wie Jörgensen annimmt, als Oxingruppe $-\overset{IV}{O}H_2-$, in die Salze der Tetraminpurpureoreihe über $\begin{matrix}X{-}OH_2\\X\end{matrix}{>}Co{-}(NH_3)_4{-}X$ über. Diese sind den Purpureosalzen der Pentaminreihe vergleichbar, insofern sie ein Drittel ihres X fester gebunden enthalten, und den Roseosalzen der Pentaminreihe, insofern sie wie diese durch die Gruppe $-\overset{IV}{O}H_2-$ zu den Oxinverbindungen gehören. Wie die Roseosalze der Pentaminreihe durch Verlust von H_2O in Purpureosalze derselben Hauptreihe übergehen, so wandeln sich die Tetraminpurpureoverbindungen durch Verlust von H_2O in Praseosalze um. Wird OH_2 durch NH_3 ersetzt, so entstehen aus den Tetraminpurpureoverbindungen Pentaminpurpureosalze, gerade so wie (s. u.) aus Pentaminroseoverbindungen die Luteoverbindungen gebildet werden. Daraus ergibt sich als wahrscheinlichste Constitutions-

---

[1]) In jüngster Zeit hat Petersen (O. **10**. 580) kryoskopische MG.-Bestimmungen von Verbindungen der Diamin-, Tetramin-, Pentamin- und Luteokobaltreihe veröffentlicht, welche durchweg zu Molekularformeln mit 1 At. $\overset{III}{Co}$ führen.

formel für die Pentaminpurpureoverbindungen, welche nach Petersen gleichfalls $\overset{III}{Co}$ enthalten, $\frac{X-NH_3}{X}>Co-(NH_3)_4-X$ und für die Luteoverbindungen $\frac{X-NH_3}{X-NH_3}>Co-(NH_3)_4-X$, für die Pentaminroseoverbindungen $\frac{X-NH_3}{X-OH_2}<Co-(NH)_4-X$. Die Tetraminroseoverbindungen entstehen aus den Tetraminpurpureoverbindungen durch abermalige Aufnahme von OH_2. Ihre Konstitutionsformel ist daher wahrscheinlich $\frac{X-OH_2}{X-OH_2}>Co-(NH_3)_4-X$. Innerhalb der Praseoreihe hat sich, wenigstens bei den Aethylenaminkobaltbasen, eine eigenthümliche Art von Isomerie beobachten lassen: das grüne Diäthylendiamindichlorpraseokobaltchlorid geht sehr leicht, schon durch blosse Einwirkung von H_2O in das isomere Dichlorovioleochlorid über. Jörgensen ist daher geneigt, jene Valenzen des trivalenten Co, welche in den Praseosalzen an N und an eines der X gebunden sind, für nicht gleichwerthig anzusehen und die erwähnte Isomerie durch Platzwechsel der N-haltigen Kette und des X zu erklären. Wenn dies wirklich der Fall, dann müsste sich auch in der Tetraminpraseoreihe eine derartige Isomerie auffinden lassen. In diesem Sinne lässt sich vielleicht die Bemerkung von Fr. Rose (Unters. über ammoniak. Kobaltverbindungen, Heidelberg **1871**. 45) deuten: „Das Salz“ — Praseokobaltchlorid — „löst sich in H_2O mit rein grüner Farbe; diese geht aber bald, besonders bei höherer T. durch Violett in Roth über.“ Jedoch sind bis jetzt Tetraminvioleokobaltsalze noch nicht dargestellt worden. Die Croceokobaltverbindungen sind Praseosalze mit intraradikalem $X_2 = (NO_2)_2$.

Tetraminpraseokobaltchlorid $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$. Man fällt eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$ unter guter Kühlung mit überschüssiger HCl und versetzt das nicht zu lange gestandene Filtr. mit viel NH_4Cl. Dadurch scheidet sich neben Pentaminpurpureochlorid grünes Praseochlorid aus. Man saugt ab, wäscht mit Alk. säurefrei, trocknet in gelinder Wärme und löst im doppelten Vol. konz. H_2SO_4. Hierauf setzt man tropfenweise konz. HCl zu, bis nur noch schwaches Schäumen eintritt, saugt den nach 24 Stunden ausgeschiedenen grünen Niederschlag von der tief rothen Flüss. auf einer Bimssteinplatte ab und wäscht mit verd. H_2SO_4, dann mit HCl-haltigem H_2O, schliesslich mit Alk. Zur vollständigen Reinigung löst man in Eiswasser und fällt rasch durch wenig HCl aus (Rose, Unters. über ammoniak. Kobaltverb., Heidelberg 1871, vergl. auch Gibbs und Genth, Researches of the Ammonia-Cobalt-Bases, Washington 1856). — Entsteht auch bei vorsichtigem Versetzen einer Lsg. von Tetraminchloropurpureochlorid in konz. H_2SO_4 mit HCl nach einigem Stehen. (Vortmann, B. **1877**. 1451). Glänzende Kryst., von der Farbe des Schweinfurtergrüns, schwach dichroïtisch, in H_2O mit reingrüner Farbe lösl., welche besonders beim Erwärmen durch Violett in Rosenroth übergeht (vorübergehende Bildung eines Violeosalzes?). Sehr wenig in verd., mehr in konz. HCl lösl., und aus letzterer beim Abkühlen in grösseren Kryst. erhaltbar. H_2SO_4 nimmt die Verbindung in der Kälte mit rother Farbe auf und lässt auf vorsichtigen Zusatz von konz. HCl die ursprüngliche Verbindung herausfallen. Selbst gelinde

Erwärmung der Lsg. in H_2SO_4 hat vollständige Zersetzung der Substanz zur Folge. Durch Lösen in NH_3 wird das Tetraminpraseochlorid in Pentaminpurpureochlorid, welches sich nun auf Zusatz von HCl ausscheidet, übergeführt. Die wässerige Lsg. scheidet beim Kochen Kobalthydroxyd ab und entwickelt NH_3. Beim Erhitzen des trockenen Salzes im Vakuum zersetzt sich das Salz nach: $3[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl = 3CoCl_2 + 3NH_4Cl + 8NH_3 + N$ (Rose).

Praseokobaltquecksilberchlorid $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl.HgCl_2$, kleinkryst., grüner Niederschlag, wlösl. in H_2O, unlösl. in einer Lsg. von $HgCl_2$ (Vortmann, B. **1882**. 1893).

Praseokobaltplatinchlorid scheint ziemlich lösl. und leicht zersetzlich zu sein. Eine Lsg. von Praseochlorid liefert mit H_2PtCl_6 erst nach 24 Stunden eine spärliche Ausscheidung langer, feiner, grüner Nadeln. Die auf Zusatz von $H_2PtCl_6.HCl$ und etwas Alk. sich ausscheidenden grünen, aus kleinen Nadeln bestehenden Flocken enthielten nur 4,12% Pt (Vortmann, B. **1882**. 1897).

Tetraminkobaltkobaltisulfit $[Co(NH_3)_4](SO_3)_3\overset{III}{Co} + 18H_2O$. Gleiche Gewichtstheile von $CoCl_2 + 6H_2O$ und NH_4Cl werden in NH_3 gelöst, dann wird mehrere Stunden Luft durchgeleitet und Natriumhydrosulfit zugesetzt. Scheidet sich in rothgelben Kryst. ab. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von Alk. einen ebenso gefärbten kryst. Niederschlag von $[Co(NH_3)_4](SO_3)_3\overset{III}{Co} + 12H_2O$ (Vortmann und Magdeburg, B. **22**. 2634). Das Salz scheint der Praseoreihe zuzugehören, denn beim Eingiessen seiner violett gefärbten Lsg. in konz. H_2SO_4 in kalte HCl entsteht Praseokobaltchlorid.

Praseokobaltchloridnitrat $[Cl_2Co(NH_3)_4]NO_3 + H_2O$ wird in ansehnlicher Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Vortmann's Tetraminnitrat aus Pentaminpurpureochlorid gewonnen. Es ist sowohl dem rohen Tetraminnitrat beigemengt als auch im Filtr. desselben enthalten und scheidet sich aus diesem nach mehrtägigem Stehen in grünen, kryst. Krusten und grösseren Nadeln ab. Die Kryst. werden mit HNO_3, dann mit Alk. gewaschen. In Berührung mit H_2O werden sie matt. Ist in H_2O weit weniger lösl. als das Chlorid und scheidet sich daher aus einer Lsg. des letzteren auf Zusatz von HNO_3 oder KNO_3 als glänzender, kryst. Niederschlag ab (Vortmann, B. **1882**. 1896).

Praseokobaltchloridbichromat $[Cl_2Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich aus einer Lsg. des Praseochlorids auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ sofort als gelbgrüner, blätterig-kryst. Niederschlag, ebenso aus der Lsg. des Chlornitrats ab. In kaltem H_2O kaum, in heissem mit brauner Farbe lösl. K_2CrO_4 erzeugt in Praseochloridlsg. für sich keine Fällung, auf Zusatz von Essigsäure fällt das Chloridbichromat heraus (Vortmann, B. **1882**. 1897).

Die nachfolgenden **Croceokobaltsalze** werden zum Theile direkt erhalten, indem man auf eine Lsg. von $CoSO_4$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$ NH_3 und KNO_2 oder NH_4NO_2, am besten bei Gegenwart NH_4NO_3, einwirken lässt. Die Lsgn. färben sich rasch braun und lassen das entsprechende Croceosalz neben $Co(OH)_2$ im Verlaufe einiger Stunden fallen. Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$ ist zu vermeiden, weil sie die Bildung von Xanthosalzen zur Folge hat. Zum Theile entstehen die Salze der

Croceokobaltreihe auch durch doppelte Umsetzung aus den direkt darstellbaren (Gibbs, Proc. Am. Ac. **10**. 1; **11**. 1).

Croceokobaltchlorid $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl$, aus dem Sufat durch $BaCl_2$, weniger gut direkt zu erhalten. Weingelbe, irisirende Kryst., in kaltem H_2O sehr schwer, wenn auch leichter lösl. als das Sulfat. Bildet mit Metallchloriden zahlreiche Doppelsalze.

Croceokobaltgoldchlorid $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl.AuCl_3$, seideglänzend, kryst., wlösl.

Croceokobaltplatinchlorid $\{[(NO_2)CO(NH_3)_4]Cl\}_2PtCl_4$, braungelbe Prismen, unzersetzt umkrystallisirbar.

Croceokobaltbromid $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Br$, wie das Chlorid zu erhalten, dem es sehr gleicht.

Croceokobaltperjodid $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]J.J_2$ fällt zimmtfarbig, kryst. aus der Lsg. des Nitrats durch Jodjodkalium. Xanthosalze werden nicht gefällt. Wlösl. in kaltem H_2O und Alk., wird durch kochendes H_2O zersetzt, durch SO_2 ins Jodid umgewandelt.

Croceokobaltsulfat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$ wird aus dem direkt gewonnenen (s. o.) rohen, noch $Co(OH)_2$ enthaltenden Salze durch Auflösen in warmer, sehr verd. H_2SO_4 und Erkaltenlassen in kleinen, glänzenden, gelben Schuppen oder grösseren weinrothen Krystallen, wahrscheinlich quadratisch, erhalten. Sehr schwer in kaltem und heissem H_2O, leichter und ohne Zersetzung in verd. heisser H_2SO_4 lösl. Bildet mit HCl gekocht Pentaminpurpureochlorid.

Croceokobaltnitrat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_3$, besser aus dem Sulfat als aus $Co(NO_3)_2$ oder $CoCl_2$ und NH_4NO_3 in oben angegebener Weise darzustellen. Bei der direkten Darstellung entsteht auch Xanthokobaltnitrat. Orangegelbe Nadeln, mitunter gut ausgebildete Prismen. Wlösl. in kaltem, leichter in heissem H_2O und in verd. Säuren. Gibt mit dem Erdmann'schen Salze einen orangegelben, kryst. Niederschlag, aus heisser Lsg. in körnigen Kryst. sich ausscheidend: $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_3 + Co(NH_3)_2(NO_2)_4K = [(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Co(NH_3)_4(NO_2)_4 + KNO_3$.

Croceokobaltchromat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2CrO_4$. Citronengelbe, glänzende Schüppchen, anscheinend quadratisch und isomorph mit dem Sulfat, in H_2O wlösl.

Croceokobaltdichromat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cr_2O_7$, dem analogen Xanthosalze sehr ähnlich; orangegelbe Nadeln.

Tetraminchloropurpureokobaltchlorid $[ClCo(NH_3)_4(OH_2)]Cl_2$. MG. ber. 251,5; gef. im Mittel 262 (Petersen, O. **10**. 582). Frischgefälltes $CoCO_3$ wird in heisser Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ gelöst und 2 Tage der Einwirkung der Luft überlassen, hierauf mit HCl übersättigt und bis zur reinen Violettfärbung auf dem Wasserbade erw. Das nach 24 Stunden herausgefallene Krystallpulver wird mit Alk. säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen bei 110^0 zur Entfernung von Pentaminpurpureochlorid wiederholt mit kaltem H_2O ausgezogen, filtr. und das Filtr. mit konz. HCl in der Kälte versetzt. So fällt das reine Salz in violetten, mikroskopischen Octaëdern heraus (Vortmann, B. **1877**. 1451). Oder man erw. Pentaminpurpureochlorid mit NH_3 und festem $(NH_4)_2CO_3$ längere Zeit auf dem Wasserbade und dampft ein. Dabei tritt die dunklere kirschrothe Farbe des Pentaminpurpureochlorids hervor. War das Pentaminsalz rein, so scheidet sich

nichts ab, war es mit Luteosalz verunreinigt, so bleibt dieses ungelöst und kann durch Filtr. entfernt werden. Nach Uebersättigung des Filtr. mit HCl wird weiter verfahren, wie oben angegeben (Vortmann, B. **1882**. 1891). Man kann endlich auch nach Vortmann (B. **1889**. 2645) $CoCl_2$ in konz. Lsg. in eine mit starkem NH_3 versetzte Lsg. von käuflichem Ammoniumkarbonat eingiessen, durch die schön violettroth gefärbte Flüss. mehrere Stunden lang einen mässigen Luftstrom saugen, dann unter Zusatz von festem Ammoniumkarbonat eindampfen, und nun mit Jörgensen (J. pr. [2] **42**. 212) von ausgeschiedenem Kobalthydroxyd abfiltriren, mit mässig starker HCl erh., bis die Flüss. violett ist und violette Kryst. abzuscheiden beginnt. Der Niederschlag, der auch Praseochlorid und etwas Pentaminpurpureochlorid enthält, wird nach 24 Stunden abfiltr., mit verd. HCl salmiakfrei, mit Alk. säurefrei gewaschen. Zur weiteren Reinigung dieses rohen Produktes werden 20 g desselben auf dem Filter in 600 ccm schwach schwefelsaurem, kaltem H_2O gelöst, wobei alles Praseo- und Pentaminpurpureosalz ungelöst bleibt, das Filtr. mit 140 ccm $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 5) versetzt und nach 24 Stunden die ausgeschiedenen blauvioletten Krystalle des Tetraminchloropurpureokobaltsulfats abfiltr. und mit eiskaltem H_2O gewaschen. Dieses Chlorosulfat wird durch kalte, halbverd. HCl ins Chlorid übergeführt. Theoretisch wichtig ist die Bildung der Verbindung durch Erhitzen von Praseochlorid mit halbverd. HCl (Vortmann).

Die Verbindung löst sich in H_2O leicht mit tief violetter Farbe und wird aus dieser Lsg. durch HCl nur unvollständig gefällt. Das Salz verliert sein H_2O sehr schwer und nur unter völliger Zersetzung. Sein Purpureocharakter geht aus folgenden Reaktionen hervor: Aus der kalten, HNO_3 enthaltenden Lsg. scheidet $AgNO_3$ nur zwei Drittel des Cl als AgCl ab, den Rest erst beim Kochen; konz. H_2SO_4 treibt in der Kälte nur zwei Drittel des Cl als HCl aus; durch einfache Doppelzersetzung bilden sich aus dem Chlorid Salze, welche auf 1 At. Co 1 At. intraradikales Cl enthalten, darunter das Pt-Doppelsalz mit 1 Pt auf 1 Co. Doch muss man immer von frisch bereiteter Lsg. ausgehen, da die gelöste Verbindung ziemlich rasch in Tetraminroseochlorid übergeht.

Tetraminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid $[ClCo(NH_3)_4OH_2]Cl_2 . 3HgCl_2$ (?), violettrothe, glänzende, kleine Prismen, scheidet beim Eindampfen mit konz. HCl grauviolette Krystallblättchen ab $[Co(NH_3)_4Cl_3] . 3HgCl_2 + H_2O$, nach Vortmann (B. **1882**. 1892) ein Uebergang in die Praseosalzreihe. Bei fortgesetztem Abdampfen bilden sich smaragdgrüne Nadeln $[Co(NH_3)_4Cl_3]_2HgCl_2$. Das letzte Salz wurde auch aus Praseochloridnitrat und $HgCl_2$ erhalten (?).

Tetraminchloropurpureokobaltplatinchlorid $[ClCo(NH_3)_4OH_2]Cl_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz einer 10%igen Lsg. von H_2PtCl_6 zu einer kalt ges. Lsg. des Chlorotetraminchlorids erst nach einigem Stehen in der Kälte in Form seideglänzender, brauner Nadeln aus. Verliert 2 Mol. H_2O neben H_2SO_4 und sehr leicht bei 100°. Bei wiederholtem Schütteln mit halbverd. HCl geht H_2PtCl_6 in Lsg. und bleibt Chlorotetraminchlorid zurück (Jörgensen, J. pr. [2] **42**. 215).

Tetraminchloropurpureokobaltbromid $[Cl . Co . (NH_3)_4OH_2]Br_2$, aus der Lsg. des Chlorids und eiskalten, konz. HBr erhalten. Blauvioletter

Niederschlag, in halbverd. HBr unlösl., in H_2O leichter lösl. als das Chlorid (Jörgensen, J. pr. [2] **42.** 216).

Tetraminchloropurpureokobaltsulfat $[Cl.Co(NH_3)_4OH_2]SO_4$ wird aus der Lsg. des Chlorids durch $(NH_4)_2SO_4$ in blauvioletten, rhombischen Tafeln gefällt. Gibt mit $AgNO_3$ in der Kälte kein AgCl, mit kalter konz. H_2SO_4 kein HCl (Jörgensen, J. pr. [2] **42.** 214).

Tetraminchloropurpureokobaltsiliciofluorid $[ClCo(NH_3)_4(OH_2)]SiFl_6$, wird aus kalt ges. Chloridlsg. durch 6- bis 7%ige H_2SiFl_6 in glänzend violetten Kryst. gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2SiFl_6, dann mit Alk. gewaschen (Jörgensen, J. pr. [2] **42.** 219].

Tetraminchlorokobaltchromat $[Cl.Co(NH_3)_4OH_2]CrO_4$, graubrauner, pulveriger Niederschlag, unter dem Mikroskop undeutliche Rosetten von Nadeln, meist nur Krystallwarzen. In kaltem H_2O ziemlich lösl. (Jörgensen, J. pr. [2] **42.** 216).

Zu den Tetraminpurpureoverbindungen zählt auch Jörgensen (Z. anorg. Ch. **2.** 279) jene Salze, welche Vortmann (B. **1889.** 2649) als Chloro-, Sulfato-, Nitratokarbonate der Tetramin- (Octamin-)Purpureoreihe beschreibt, betrachtet sie jedoch abweichend von Vortmann als Chloride, Nitrate, Sulfate einer Reihe, die er als **Tetraminkarbonatopurpureoreihe** bezeichnet. Dahin gehören nach Jörgensen auch Vortmann's früher (B. **1877.** 1457 und **1882.** 1895) beschriebene Karbonate der Tetramin-(Octamin-)Reihe: $8NH_3.Co_2O_3.4CO_2.3H_2O$ und $8NH_3.Co_2O_3.3CO_2.3H_2O$. Die Salze der Tetraminkarbonatoreihe enthalten und zwar das Karbonatokarbonat ein Drittel, die anderen Verbindungen die ganze Menge ihrer CO_2 in einer eigenthümlichen Bindungsweise so, dass sie zwar schon in der Kälte durch verd. Säuren ausgetrieben, durch ammoniakalisches $CaCl_2$ jedoch nicht gefällt wird. Besonders auffallend zeigt sich dies beim Karbonat $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2CO_3.3H_2O$, welches mit ammoniakalischem $CaCl_2$ genau nur zwei Drittel seiner CO_2 als $CaCO_3$ fallen lässt. Durch kalte konz. Mineralsäuren gehen die Tetraminkarbonatosalze in die entsprechenden Tetraminpurpureo-, durch sehr verd. Säuren in Tetraminroseosalze über. Bei doppelten Umsetzungen bleibt das fester gebundene (intraradikale) CO_3 intakt. Zur Darstellung der lösl. Tetraminkarbonatosalze wendet Jörgensen wesentlich die schon von Vortmann angegebene Methode an; die schwerer lösl. gewinnt er durch Fällung.

Neutrales Tetraminkobaltpurpureokarbonatokarbonat $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2CO_3.3H_2O$ erhielt Jörgensen rein durch Zusammenreiben von 5 g Karbonatojodid mit dem aus 10 g $AgNO_3$ frisch gefällten Ag_2CO_3 und nicht viel mehr H_2O als dieses einschliesst, Filtr. und allmählichen Zusatz von 2 bis 3 Vol. starken Alk. als karmoisinrothen Niederschlag mikroskopischer, rhombischer Blätter. Wurde von Vortmann (l. c.) aus der Mutterlauge des sauren Karbonats durch Alk. gefällt. Llösl. in H_2O mit stark alkalischer Reaktion. Eine Lsg. des Salzes liefert wie alle leichter lösl. Salze der Tetraminkarbonatoreihe auf Zusatz von kalt ges. Lsg. von $Na_2S_2O_6$ fast sogleich und annähernd vollständig einen prachtvoll kryst. Niederschlag — rhombische Tafeln — von Tetraminkobaltkarbonatodithionat $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$. Gibt an ammoniakalisches $CaCl_2$ in der Kälte ein Drittel, in Kochhitze die ganze Menge seiner CO_2 ab. Seine konz. Lsg. liefert, mit CO_2 ges. und mit

Alk. gefällt, das schon von Vortmann als saures Octaminkobaltkarbonat beschriebene

Saure Tetraminkobaltpurpureokarbonatokarbonat $[CO_3.Co(NH_3)_4]HCO_3.H_2O$ in schief abgeschnittenen Nadeln (Jörgensen). Wurde von Vortmann direkt durch Zusatz von Alk. zur durch Luft oxydirten ammoniakalischen Lsg. von $CoCO_3$ gewonnen.

Tetraminkarbonatochlorid $[CO_3.Co(NH_3)_4]Cl$ (Konstitutionswasser?) wird, jedoch unter Anwendung von HCl, ähnlich wie das Sulfat oder aus dem Karbonatojodid mittelst AgCl in Lsg. gewonnen, welche auf Zusatz von Alk. das Salz als rhombische, karmoisinrothe Tafeln fallen lässt. Verwandelt sich in der Mutterlauge in einen dichteren Niederschlag vier- und sechsseitiger Prismen. In H_2O llösl. Das von Vortmann (B. **1889**. 2651) aus dem Karbonatonitrat durch Umsetzung mit NH_4Cl unrein gewonnene, von ihm als Tetramin-(Octamin-)chlorokarbonat $Co(NH_3)_4.Cl.CO_3.\frac{1}{2}H_2O$ bezeichnete Salz wird erst durch wiederholtes Lösen, Erhitzen mit NH_4Cl und Fällen mit Alk. rein (Jörgensen).

Tetraminkarbonatogoldchlorid $\{[CO_3.Co(NH_3)_4]AuCl_4\}_2.H_2O$, am besten aus dem Nitrate durch neutrales $NaAuCl_4$ zu fällen; bräunlichrother, glänzender, kryst. Niederschlag mikroskopischer, rhomboidaler Tafeln und flacher Nadeln. In H_2O etwas lösl., in Alk. fast nicht (Jörgensen).

Tetraminkarbonatoplatinchlorür $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2PtCl_4$ fällt aus der Lsg. des Nitrats durch eine Lsg. von K_2PtCl_4; karmoisinrother Niederschlag, unter dem Mikroskope farrenkrautähnlich gebaute Blätter, häufig kreuzweise zusammengewachsen. Wenig in H_2O, fast gar nicht in Alk. lösl.

Tetraminkarbonatoplatinchlorid $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2PtCl_6.2H_2O$ fällt aus 1%iger Lsg. des Chlorids oder Nitrats durch neutrale Lsg. von Na_2PtCl_6; röthlichchamoisfarbiger, kryst. Niederschlag.

Tetraminkarbonatobromid $[CO_3.Co.(NH_3)_4]Br$ (Konstitutionswasser?). Darstellung wie die des Sulfats, jedoch unter Anwendung von HBr. Bräunlichviolette, ziemlich grosse Nadeln (Jörgensen).

Tetraminkarbonatojodid $[CO_3.Co(NH_3)_4]J$ (Konstitutionswasser?) wird aus einer Lsg. des Nitrats durch NH_4J gefällt oder analog dem Sulfate gewonnen. Braune, etwas bronzeglänzende Nadeln, weniger lösl. als das Chlorid und Bromid (Jörgensen).

Tetraminkarbonatosulfat $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2SO_4.3H_2O$. Man löst 20 g $CoCO_3$ in der eben nöthigen Menge verd. H_2SO_4 zu 100 ccm, giesst die Lsg. in ein Gemisch von 250 ccm konz. NH_3 und einer Lsg. von 100 g $(NH_4)_2CO_3$ in 500 ccm H_2O, leitet durch die tiefviolette Flüss. 2 bis 3 Stunden lang Luft, verdampft die nun blutrothe Lsg., welche basisches Pentaminroseosulfat enthält, unter recht häufigem Zusatze von einem Stück $(NH_4)_2CO_3$ auf 300 ccm, filtr. von einer geringen Menge ausgeschiedener schwarzer Kobaltoxyde ab und verdampft weiter auf dieselbe Weise auf 200 ccm. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Salz in granatrothen Prismen von beträchtlicher Grösse — nach Abtropfenlassen und Reinigen durch Decken 16 g — aus und ebensoviel kann durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden. Die letzte Krystallisation liefert tafelförmige Kryst. Reaktionen wie beim Nitrate, löst sich in H_2O schwieriger als dieses. Löst sich in verd. H_2SO_4 unter Entwickelung von CO_2 zu Tetraminroseokobaltsulfat. Das

Tetraminkarbonatosulfat wurde in ähnlicher Weise auch von Vortmann (B. **1877**. 1458 und **1889**. 2651) dargestellt und als Tetramin-(Octamin-)Sulfatokarbonat beschrieben, ausserdem noch ein zweites Salz $[Co(NH_3)_4]_2.(SO_4)_2CO_3.4H_2O$, welches bei Anwendung von weniger $(NH_4)_2CO_3$ in langen, feinen Nadeln erhalten wurde.

Tetraminkarbonatonitrat $2\{[CO_3.Co(NH_3)_4]NO_3\}H_2O$ (Wassergehalt nicht normal). Darstellung analog der des Sulfats. Rhombische, nicht selten rektanguläre Tafeln, karmoisinroth. Lösl. in 15 Thln. kaltem H_2O. Liefert mit $Na_2S_2O_6$, $NaAuCl_4$, K_2PtCl_4 und Na_2PtCl_6 die oben beschriebenen, für die ganze Reihe charakteristischen Fällungen. Wurde von Vortmann als Tetramin-(Octamin-)Nitratokarbonat (B. **1889**. 2650) beschrieben.

Aus den Lsgn. der Tetraminkarbonatosalze vom Typus $[CO_3OH_2.Co(NH_3)_4]X$ werden durch Einwirkung der entsprechenden verd. Säuren in der Kälte und darauffolgenden Zusatz von derselben, aber konz. Säure — so beim Chlorid und Bromid — oder von Alk. — so beim Sulfat — die entsprechenden **Tetraminroseokobaltsalze** $(X-OH_2-)_2Co(NH_3)_4-X$ abgeschieden (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **2**. 288).

Die so dargestellten Verbindungen sind nach Jörgensen als Roseoverbindungen charakterisirt durch ihre Zusammensetzung, durch ihre, denen der Pentaminroseoreihe vollständig gleichen krystallographischen und physikalischen Eigenschaften und durch ihr, dem der Pentaminroseoverbindungen vollkommen analoges chemisches Verhalten. In letzterer Beziehung zeigen sich auch Anklänge an die Luteoverbindungen. So bilden die Sulfate der drei Reihen auf Zusatz von H_2PtCl_6 die isomorphen, in sechsseitigen Tafeln kryst., analogen Sulfatplatindoppelsalze: $[(OH_2)_2Co(NH_3)_4]_2(SO_4)_2PtCl_6$, — $[(OH_2).NH_3.Co(NH_3)_4]_2(SO_4)_2PtCl_6$, — $[(NH_3)_2Co(NH_3)_4]_2(SO_4)_2.PtCl_6$, mit $NaAuBr_4$ die schönen, braunen, stark und in derselben Art dichroïtischen, gleich kryst. Sulfatgolddoppelbromidsalze: $[(OH_2)_2Co(NH_3)_4]SO_4.AuBr_4$, — $[OH_2.NH_3.Co(NH_3)_4]SO_4.AuBr_4$, — $[(NH_3)_2Co(NH_3)_4]SO_4.AuBr_4$, lassen sich ferner die Salze der Tetraminroseokobaltreihe durch doppelte Umsetzung mit lösl. Kobalti- und Ferricyaniden in $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]Co(CN)_6$ bezw. in $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]Fe(CN)_6$ verwandeln, welche wie die analogen Doppelcyanide der Pentaminroseo- und Luteosalze nicht bloss des Co, sondern auch des Cr, Pt und Ir in ausgezeichnet scharf ausgebildeten, kurzen, rhomboëderähnlichen, wahrscheinlich monoklinen Prismen auftreten. Letztere erinnern auffallend an die einfacheren Formen des Augits und sind in H_2O unlösl. Hingegen bilden die Tetraminroseosalze kein in sechsseitigen Tafeln kryst. Doppelsalz mit Natriumpyrophosphat, wie dies alle Pentaminroseo- und Luteosalze mit alleiniger Ausnahme der Pentaminroseochromverbindungen thun, wohl aber ein nadeliges, normales Pyrophosphat $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]_4(P_2O_7)_3+6H_2O$, welches in Zusammensetzung und Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen in der Pentaminroseo- und Luteoreihe des Co analog ist. Bei Gegenwart von Tetraminroseokobaltsalzen wird auf allmählichen Zusatz von Alkalien aus Silbernitrat Ag_2O erst dann gefällt, wenn zwei Drittel des X in $[(X-OH_2-)_2Co(NH_3)_4]X$ an das Alkalimetall übergegangen sind, während man bei Pentaminroseoverbindungen schon nach Zusatz von der einem Drittel des X äquivalenten Menge Alkali die von der beginnenden Ausscheidung von Ag_2O herrührende Trübung auftreten

sieht. Jörgensen nimmt daher an, dass die Tetraminroseosalze durch Alkali in die basischen, Ag_2O nicht fällenden Verbindungen $[(H-\overset{II}{O}-\overset{IV}{O}H_2)_2Co(NH_3)_4]X$, die Pentaminroseosalze in $[(H-\overset{II}{O}-\overset{IV}{O}H_2-)Co(NH_3)_5]X_2$ übergeführt werden.

Wie aus Pentaminroseosalzen Xanthosalze, so entstehen aus Tetraminroseoverbindungen Croceosalze.

Tetraminroseokobaltchlorid $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]Cl_3$. 5 g Karbonatotetraminchlorid, in 25 ccm H_2O gelöst, werden unter Umrühren erst mit 10 ccm verd. HCl, dann unter guter Kühlung mit 100 ccm HCl versetzt, wobei sich das Roseochlorid fast vollständig abscheidet. Das Produkt wird mit 95%igem Alk. absolut säurefrei gewaschen. Löst sich leicht in H_2O und wird aus der Lsg. durch das gleiche Vol. konz. HCl gefällt. Liefert mit $HgCl_2$ kein schwerlösl. Doppelsalz. Eine von Vortmann als Tetraminroseokobaltchlorid (B. **1882**. 1891) beschriebene Verbindung bildet hingegen ein wlösl., blassrothes Doppelsalz. Jörgensen schliesst daraus, dass Vortmann's Tetraminroseosalz erheblich mit Pentaminroseochlorid, welches gegen $HgCl_2$ ein solches Verhalten zeigt, verunreinigt war.

Tetraminroseokobaltbromid $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]Br_3$ wurde analog dem Chlorid dargestellt; es verliert wie dieses neben H_2SO_4 nur Spuren von H_2O, verwandelt sich analog dem Chlorid bei 600° in grauviolettes Bromotetraminbromid, ebenso durch Erhitzen mit starker HBr. In letzterem Falle entsteht auch etwas Praseobromid.

Tetraminroseokobaltsulfat $[(OH_2)_2Co(NH_3)_4]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, durch Alk. gefällt, hochrother Niederschlag, unter dem Mikroskope kleine, quadratische Prismen, durch die Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe und wird aus dieser Lsg. durch konz. HCl im Verlaufe von 24 Stunden vollständig als Praseochlorid gefällt. Es verliert neben H_2SO_4 3 Mol. H_2O und ist dann noch Roseosulfat, bei 100° verliert es dann weitere 3,5 Mol. H_2O, wird violett und hat dann auch sonst andere Eigenschaften angenommen. Vortmann scheint dasselbe, vielleicht nicht ganz reine Salz in Händen gehabt zu haben. Er gibt ihm (B. **1877**. 1456) die Formel $[Co(NH_3)_4]_2.(SO_4)_3.6H_2O$ und betrachtet es als der Praseoreihe zugehörig. Er hat daraus durch Fällung mit KBr und KJ das Sulfatobromid $\mathbf{Co(NH_3)_4.SO_4.Br}$ und das Sulfatojodid $\mathbf{Co(NH_3)_4.SO_4.J}$ dargestellt.

Bezüglich des violetten, in H_2O llösl. Sulfats $\mathbf{[Co(NH_3)_4]_2.(SO_4)_3.4H_2O}$, welches von Vortmann durch Zusatz von Alk. zur gekochten und erkalteten Lsg. seines mit 6 Mol. H_2O kryst. Tetramin-(Octamin-)Sulfats erhalten wurde, siehe das Original.

Tetraminroseokobaltsulfatplatinchlorid $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]_2.(SO_4)_2.PtCl_4$ (Jörgensen). Darstellung siehe oben. Mikroskopische, rothbraune, prächtig glänzende, fast ganz reguläre, hexagonale Tafeln.

Tetraminroseokobaltsulfatgoldbromid $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4.SO_4.AuBr_4$ (Jörgensen). Siehe oben.

Tetraminroseokobaltpyrophosphat $[(OH_2)_2.Co(NH_3)_4]_4.3P_2O_7+6H_2O$ wird durch Fällung von Lsgn. irgendwelcher Tetraminroseokobaltsalze durch Natriumpyrophosphat als blassrother Brei feiner, verfilzter Nadeln erhalten (Jörgensen).

Tetraminroseokobaltkobalticyanid $[(OH_2)_2 . Co(NH_3)_4] . Co(CN)_6$ (Jörgensen). Siehe oben.

Tetraminroseokobaltsulfatoxalat $[(OH_2)_2 . Co(NH_3)_4]_2 . (SO_4)_2 . C_2O_4$ entsteht als hochrother, kryst. Niederschlag aus einer Lsg. von Tetraminroseosulfat durch $(NH_4)_2C_2O_4$. Unter dem Mikroskope nur knotige Krystallaggregate.

Tetraminkobaltammoniumsulfit $[Co(NH_3)_4]SO_3.SO_3(NH_4).2H_2O$ wurde von Vortmann und Magdeburg gewonnen, als sie nach Künzel's Vorschrift sein „unterschwefelsaures Tetraminkobaltoxyd“ darzustellen versuchten. Schied sich beim Umkryst. des unreinen Salzgemenges aus Alk.-Ammoniakmischung in kleinen, gelbbraunen Nädelchen ab.

Tetraminkobalttriammoniumsulfit $[Co(NH_3)_4][SO_3(NH_4)]_3 + 8H_2O$ entsteht auf Zusatz von konz. H_2SO_3 zu einer konz. Lsg. von Vortmann's Tetraminkobaltsulfatokarbonat nach mehrstündigem Stehen in grossen, braunen Kryst., aus verd. Lsgn. durch Alk. gefällt, gelbbraune Nädelchen. Löst sich in H_2O zu einer gelbbraunen Flüss., welche auf Zusatz von HCl nach SO_2 riecht und nach einigem Stehen oder gelindem Erhitzen Kobaltosalz enthält. NaOH entbindet schon in der Kälte NH_3 und zersetzt beim Erwärmen vollständig unter Abscheidung von $Co_2(OH)_6$ (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2632).

Tetraminkobaltbaryumsulfit $\{[Co(NH_3)_4] . (SO_3)_3\}_2Ba_3 + 7H_2O$ entsteht aus neutraler Lsg. des zugehörigen NH_4-Salzes (s. o.) durch $BaCl_2$ (Vortmann und Magdeburg l. c.).

Tetraminkobaltammoniumbaryumsulfit $[Co(NH_3)_4][SO_3(NH_4)](SO_3)_2Ba + 7H_2O$ (Vortmann und Magdeburg l. c.) fällt aus der Lsg. des zugehörigen NH_4-Salzes auf Zusatz von $BaCl_2$ und HCl in glänzenden, goldgelben Blättchen.

Tetraminkobaltchloridsulfit $[Co(NH_3)_4]Cl(SO_3) . 2H_2O$ scheidet sich in braunen Krystallen auf Zusatz von HCl zur Lsg. des Tetraminkobaltkobaltisulfits aus (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2635).

Tetraminkobaltsulfatkobaltosulfit $[Co(NH_3)_4]_2SO_4[(SO_3)_2\overset{II}{Co}]_2 + 24H_2O$ bildet sich beim Uebergiessen von fein gepulvertem Oxykobaltaminsulfat mit wässeriger SO_2 als gelbes, kryst. Pulver, welches im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft sehr bald missfarbig braun wird (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2634).

Tetraminkobaltnitrate. $[Co(NH_3)_4](NO_3)_3 + H_2O$ fällt als hellrother, kryst. Niederschlag auf Zusatz von HNO_3 zu der durch Luft oxydirten und durch Eindampfen konz. Lsg. von Kobaltkarbonat in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat und wird von nebenher entstehenden Triamin- und Pentaminsalzen durch partielles Lösen in H_2O, Filtr. und Fällung des Filtr. mit HNO_3 gereinigt. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lsg. entstehen grössere Kryst. Es kryst. unter noch nicht genau ermittelten Umständen mit $^1/_2$ oder 3 Mol. H_2O. Wird die Lsg. dieses Nitrats mit etwas HNO_3 gekocht, mit konz. HNO_3 versetzt und erkalten gelassen, so erhält man in glänzenden, dunkelrothen Krystallkörnern das H_2O-freie Salz $[Co(NH_3)_4](NO_3)_3$. Tetraminkobaltnitrat wird auch aus Pentaminpurpureochlorid erhalten, indem man dieses in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat löst, auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest einengt, filtr. und mit wenigstens dem

gleichen Vol. konz. HNO_3 versetzt. Hierdurch wird ein Gemenge von Praseochloridnitrat und Tetraminnitrat gefällt, von welchen ersteres beim partiellen Lösen in H_2O ungelöst bleibt, letzteres aus dem Filtr. durch HNO_3 sehr rein gefällt wird (Vortmann, B. **1882**. 1893).

Da das Salz auch aus „Tetraminnitratokarbonat" (s. u. und vergl. Jörgensen, Z. anorg. Ch. II. 279) durch HNO_3 erhalten wird, so enthält es gleichfalls ein fester gebundenes (?) NO_3. Es ist daher als Tetraminnitratokobaltnitrat $[NO_3Co(NH_3)_4](NO_3)_2 + H_2O$ zu betrachten (Vortmann, B. **1889**. 2652).

Tetraminnitratokobaltchlorid $[NO_3 . Co(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$,
Tetraminnitratokobaltjodid $[NO_3 . Co(NH_3)_4]J_2 + H_2O$,
Tetraminnitratokobaltsulfat $[NO_3 . Co(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$, entstehen in derselben Reihenfolge, wenn man eine Lsg. des Nitratokarbonats mit konz. HCl, mit KJ, mit der berechneten Menge H_2SO_4 und Alk. in der Kälte fällt. Wird bei der Darstellung des Nitratosulfats vor Zusatz von Alk. gekocht, so erhält man das H_2O-ärmere Salz $[NO_3Co(NH_3)_4]SO_4 + H_2O$ (Vortmann). Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. 2. 280) entsteht diese Verbindung in angegebener Weise nicht, sondern es wird dabei Tetraminroseosulfat erhalten.

Tetraminkobaltchromate. $[Co(NH_3)_4]_2(CrO_4)_3(OH_2)_2 + 2H_2O$ (Roseo- oder Purpureosalz?). Auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zu einer kalten Tetraminpurpureochloridlsg. entsteht ein schwach (?) chlorhaltiger, brauner Niederschlag, welcher aus essigsaurem, heissem H_2O umkryst., kleine, bronzefarbige Blättchen obiger Zusammensetzung bildet. Enthält bei 120° noch 2 Mol. fester gebundenes H_2O. Durch Fällung der Tetraminpurpureochloridlsg. mit K_2CrO_4 erhält man das Salz $[Co(NH_3)_4(OH_2)]_2(CrO_4)_3 + 8H_2O$, welches auf Zusatz von Essigsäure zu seiner warmen, olivenbraunen, wässerigen Lsg. nach Erkalten in das Salz mit 2 Mol. H_2O übergeht (Vortmann).

Ihrer Zusammensetzung nach scheinen die **Fuskokobaltsalze** $Co(NH_3)_4(OH)X_2$, welche zuerst von Gmelin dargestellt und dann von Frémy untersucht wurden, basische Tetramine zu sein. Dann müssten sie sich durch Säuren in die entsprechenden ges. Tetraminsalze umwandeln lassen. Es scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein. Denn in ihren wässerigen Lsgn. rufen H_2SO_4 und HNO_3 gelbe — nicht genauer untersuchte — Fällungen hervor, welche beim Kochen roth werden unter Bildung von Pentaminroseosalzen, und bildet HCl in Folge weitergehender Zersetzung Pentaminpurpureochlorid neben Luteochlorid. Einige dieser Verbindungen existiren in mehreren Isomeren, welche in Nachfolgendem durch Vorsetzung der Namen ihrer Entdecker unterschieden werden sollen. Die Konstitution der Fuskokobaltsalze bleibt noch zu erforschen. Die von Frémy (A. ch. [3] **35**. 257) als Fuskokobaltverbindungen bezeichneten Körper finden sich in den braunen Flüss., die bei längerer Einwirkung von Luft auf ammoniakalische Kobaltosalzlsgn. entstehen. Sie werden aus diesen durch Fällen mit Alk. oder durch Einleiten von NH_3 als meist amorphe, braune Niederschläge gewonnen. Sie scheinen in Folge Zersetzung der Oxykobaltamine, welche die ersten in ammoniakalischen Kobaltosalzlsgn. auftretenden Oxydationsprodukte sind, durch Einwirkung von H_2O zu entstehen (vergl. hierüber Vortmann, M. **1885**. 404).

Die Fuskokobaltsalze von Frémy sind nicht oder undeutlich kryst., in H_2O lösl. und zersetzen sich, mit H_2O oder Alkalien gekocht, unter Entwickelung von NH_3 und Abscheidung von Kobalthydroxyd. Beim Kochen mit Salmiaklsg. entsteht Pentaminpurpureochlorid. Durch H_2PtCl_6 und durch Ferrocyankalium werden ihre Lsgn. braungelb, durch Na_2HPO_4 braun gefällt (Frémy). Vortmann's Fuskokobaltsalze kryst. gut und enthalten Hydroxyl, welches nicht durch Säurereste ersetzt wird, selbst wenn man — in der Kälte — konz. Säuren auf sie einwirken lässt.

Frémy's Fuskokobaltchlorid $Co(NH_3)_4OHCl_2 + H_2O$. An der Luft braun gewordene Lsg. von $CoCl_2$ in NH_3 wird durch Alk. gefällt und der braune, amorphe Niederschlag im Vakuum getrocknet (Frémy). Scheint aus einem aus Oxykobaltaminchlorid $Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)Cl_2$ durch freiwillige Zersetzung unter Verlust von O entstehenden bräunlichrothen Zwischenprodukte durch weiteren Verlust von $2NH_3$ gebildet zu werden (Vortmann, M. **1885**. 421.

Das von Frémy als „**körniges, salzsaures Fuskokobaltiak**" bezeichnete Salz $Co_3(NH_3)_2O_3Cl_2 + 5H_2O$ gehört seiner Zusammensetzung nach nicht in die Fuskokobaltreihe. Es wurde erhalten, als eine monatelang an der Luft gestandene ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$ mit NH_2Cl gekocht wurde. Dabei schied sich vorerst Pentaminpurpureochlorid und aus dessen Mutterlauge bei weiterem Kochen das „körnige Salz" in dunklen Krystallkörnern aus. Es löst sich mit brauner Farbe in H_2O und gibt erst beim Kochen mit $AgNO_3$ AgCl.

Vortmann's (B. **1889**. 2653) **Fuskokobaltchlorid**, $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 + H_2O$, ist mit Frémy's Fuskochlorid isomer, es entsteht aus Vortmann's Fuskokobaltsulfat durch konz. HCl und liefert ein dunkelgrünes pulveriges Hg-Doppelsalz $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 . HgCl_2$ und ein Pt-Doppelsalz $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 . PtCl_4 + H_2O$.

Frémy's Fuskokobaltsulfat $[Co(NH_3)_4OH . SO_4]_2 + 3H_2O$. Die braune einige Tage an der Luft gestandene ammoniakalische Lsg. von $CoSO_4$ wird mit einigen Tropfen Alk. gefällt. Oder man leitet bei Luftzutritt in eine Lsg. von $CoSO_4$ NH_3-Gas ein; die Flüss. wird braun, und bei genügendem Ueberschusse von NH_3 scheidet sich die Verbindung als braunes Harz aus. Llösl. in H_2O mit brauner Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von O, NH_3 und $CoSO_4$. Entsteht auch durch Erhitzen von Oxykobaltaminsulfat auf 120° (Vortmann, M. **1885**. 417).

Vortmann's Fuskokobaltsulfat. Ein isomeres Salz erhielt Vortmann (M. **1885**. 412) in rothbraunen, in H_2O unlösl. Prismen, als er die Mutterlauge von der Darstellung des Oxykobaltaminnitrats mit verd. H_2SO_4 (1:5) übersättigte, mit Alk. bis zur bleibenden Trübung versetzte, 12 bis 24 Stunden stehen liess und den rothbraunen kryst. Niederschlag durch Behandlung mit H_2O von beigemengtem Roseokobaltsulfat befreite. Dieses Salz enthält gleichfalls $3H_2O$, von welchen bei 100° nur 2 Mol. abgegeben werden. Das dritte Mol. H_2O entweicht erst bei 140°. Später (B. **1889**. 2653) beschrieb Vortmann das Salz als kleine, sechsseitige Blätter oder als kleine, bräunlichviolette Prismen. Es ist unlösl. in verd. H_2SO_4, löst sich in mässig konz. HCl mit grünlichbrauner Farbe und wird aus dieser Lsg. durch konz. HCl als dunkelgrünes Chlorid, durch $HgCl_2$ und H_2PtCl_6 in Form der entsprechenden

Doppelsalze gefällt (siehe oben). Anscheinend gleichfalls Vortmann's Fuskokobaltsulfat erhielt Jörgensen (J. pr. [2] 31. 69) beim 48stündigen Durchleiten eines starken Luftstromes durch ammoniakalische Lsg. von $CoSO_4$. Es ist bemerkenswerth, dass Frémy's Fuskokobaltsulfat durch Einwirkung von Säuren nicht wie das Vortmann'sche in andere Tetraminsalze übergeht, sondern vollständig unter Bildung von Kobaltosalzen und Verbindungen der Pentaminreihe zerfällt.

Frémy's körniges Fuskokobaltnitrat $Co(NH_3)_4(OH)(NO_3)_2 + H_2O$, entsteht als brauner, körniger Niederschlag beim Kochen von 2 bis 3 Monate an der Luft gestandener und dann mit NH_4NO_3 ges. ammoniakalischer Lsg. von $Co(NO_3)_2$. Besitzt die typischen Eigenschaften der Frémy'schen Fuskosalze.

Als Frémy ammoniakalische Lsg. von $Co(NO_3)_2$ an der Luft eintrocknen liess, den Rückstand in H_2O löste, filtr. und das Filtr. mit Alk. fällte, erhielt er ein Salz von ganz anderer Zusammensetzung: $\mathbf{Co_2(NH_3)_5(OH)_4(NO_3)_2}$ und dieselbe Verbindung durch Fällung der braunen Flüss., die sich durch Zersetzung von Oxykobaltaminnitrat mit H_2O unter Zutritt von Luft gebildet hatte.

Pentaminreihe.

Man kennt in dieser Reihe zweierlei Klassen von Salzen: Pentaminpurpureokobaltverbindungen vom Typus $[X^1Co(NH_3)_5]X_2$ oder $\begin{matrix} X^1 \\ X.NH_3 \end{matrix}{>}Co-(NH_3)_4-X$ und Pentaminroseokobaltverbindungen vom Typus $[OH_2.Co(NH_3)_5]X_3$ oder $\begin{matrix} X-OH_2 \\ X-NH_3 \end{matrix}{>}Co-(NH_3)_4-X$ (vergl. S. 418).

Die Verbindungen der Purpureoreihe entstehen in Folge H_2O-Entziehung durch Kochen oder längeres Stehenlassen der entsprechenden Pentaminroseosalze mit passend gewählten Säuren, ferner unter Verlust von NH_3 in gleicher Weise aus den Luteokobaltsalzen und durch eine komplexere Zersetzung aus den Fuskosalzen und Oxykobaltaminen durch Einwirkung von Säuren. Da in den längere Zeit an der Luft gestandenen ammoniakalischen Kobaltsalzlsgn. auch Pentaminroseosalze enthalten sind, können die Purpureoverbindungen auch direkt aus solchen Flüss. nach Abfiltriren der ausgeschiedenen schwerlösl. Luteoverbindungen durch Kochen mit starken Säuren dargestellt werden.

Die **Pentaminpurpureoverbindungen** sind violettroth, in H_2O relativ wlösl., im festen Zustande entweder und, zwar zumeist, H_2O-frei oder mit nur lose festgehaltenem Krystallwasser verbunden. Sie gehen durch Kochen oder längeres Stehen mit verd. Säuren oder auch in schwach ammoniakalischer Lsg. unter Aufnahme von H_2O als Oxingruppe — $\overset{IV}{O}H_2$ — in Roseosalze über. Durch Kochen mit Alkalien wird NH_3 entwickelt und $Co(OH)_3$ abgeschieden. Die sonstigen typischen Reaktionen sind bei einzelnen wichtigeren Salzen angegeben.

Die Purpureosalze enthalten ein Drittel ihrer Säurereste fester — wahrscheinlich an Co direkt — gebunden, derart, dass dieser Atomcomplex bei in der Kälte sich vollziehenden Umsetzungen zumeist in der Verbindung verbleibt. Man kennt daher ganze Reihen, welche die zwei-

werthigen Radikale $ClCo(NH_3)_5$, $BrCo(NH_3)_5$ u. s. w. enthalten, und unterscheidet demnach eine Chloro-, Bromo-, Nitrato-, Nitrito- oder Xantho-, Sulfato- u. s. w. Purpureoreihe.

Pentaminchloropurpureokobalthydroxyd scheint nicht existenzfähig zu sein. Die alkalischen Flüss., die durch Umsetzung der Lsgn. von Chloropurpureosulfat mit $Ba(OH)_2$, oder von Chloropurpureochlorid mit Ag_2O entstehen, enthalten Pentaminroseokobalthydroxyd gemengt mit dem Chlorid dieser Base, in zweitem Falle nur Roseobase (Jörgensen, J. pr. [2] **18**. 219), was an dem Ausbleiben der für die Chloropurpureosalze charakteristischen Fällungen mit HCl oder H_2PtCl_6 erkannt wird.

Pentaminchloropurpureokobaltchlorid, Purpureokobaltchlorid von Gibbs und Genth, von Frémy als Roseokobaltchlorid bezeichnet, $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$. Von Claudet (J. **1851**. 361) und Genth (Ch. C. **1851**. 417) zu gleicher Zeit entdeckt. Eine ammoniakalische Lsg. des $CoCl_2$ oder eines anderen lösl. Kobaltosalzes bleibt 2 bis 3 Tage an der Luft stehen, dann wird die braun gewordene Flüss. mit NH_4Cl (Frémy) oder HCl (Genth) gekocht. Genth setzt dem Kobaltosalze vor der Oxydation Salmiak zu. Mills verwendet als Oxydationsmittel Chlorkalk und überdies Luft und kocht nach 20stündigem Stehen mit starker HCl. Terreil (C. r. **62**. 139) oxydirt die ammoniakalische Co-Lsg. mit Natriumhypochlorit oder $KMnO_4$. Braun verwendet Indigo, welcher von der ammoniakalischen Co-Lsg. zu Indigweiss reduzirt, von der Luft aber immer wieder regenerirt wird, als O-Ueberträger. Hierbei entsteht primär Oxykobaltaminsalz (siehe dieses), welches durch Verlust von O und $2NH_3$ in Fuskokobaltaminsalz übergeht (Frémy, Vortmann, M. **1885**. 412); dieses wird sowohl durch Kochen mit NH_4Cl als auch durch starke HCl zum grössten Theile in Purpureochlorid übergeführt (Frémy), während gleichzeitig etwas Luteokobaltchlorid entsteht (Schiff, A. **123**. 23). Uebrigens liefern nach Frémy auch die Oxykobaltamine direkt mit HCl gekocht Purpureochlorid. Purpureochlorid entsteht auch beim Kochen einer Pentaminroseokobaltnitratlsg. oder einer Lsg. von Xanthokobaltnitrat mit HCl (Gibbs und Genth). Die Verbindung wird durch HCl als rubin-, violett- oder karminrothes Pulver abgeschieden. In grösseren Kryst. — tetragonalen Pyramiden, isomorph mit Pentaminroseokobaltsulfat (Dana, Sill. [2] **23**. 261) — ist es schwarz, nur an den Rändern durchscheinend und dichroïtisch. SG. 1,802 bei 23°. 1 Thl. des Salzes löst sich bei 15,5° in 244 (Claudet), bei 10,2° in 287, bei 11,5° in 155 Thln. H_2O (Rose). In Flüss., welche grössere Mengen von HCl oder NH_4Cl enthalten, ganz unlösl. (Frémy). Die rein wässerige Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung eines braunschwarzen Niederschlages (Kobalthydroxyduloxyd mit etwas Stickstoffkobalt? Claudet). Alkalien und $Ba(OH)_2$ entwickeln beim Kochen NH_3 (Frémy). Zersetzt sich bei Rothglut nach: $6[ClCo(NH_3)_5]Cl_2 = 6CoCl_2 + 6NH_4Cl + 22NH_3 + N_2$ (Rogojski, J. pr. **56**. 502, Claudet, Frémy, Rose). Bei stärkerem Luftzutritt wird sekundär kryst. Co_3O_4 gebildet (Gibbs und Genth). H_2SO_3 bewirkt, wenn überschüssig, beim Kochen Reduktion zu Kobaltosalz, in geringerer Menge und in der Kälte zugesetzt eine dunkelrothbraune Fällung. $AgNO_3$ fällt in der Kälte nur einen Theil des Cl (Krok), nach

den Erfahrungen Jörgensen's nur zwei Drittel, beim Kochen den Rest. Demnach ist, was auch aus den sonstigen Umsetzungen des Salzes hervorgeht, eines der drei Cl-Atome fester gebunden als die beiden anderen, und zwar nach der Annahme von Jörgensen jenes, welches direkt an das Co-Atom angelagert ist. Bildet Doppelsalze mit den Chloriden von Sb, Sn, Zn, Hg, Pt, Pd. mit Ferrocyankalium einen gelblichen, sich rasch bräunenden, mit Ferricyankalium einen kryst., orangerothen, mit Kobalticyankalium einen kryst., rothen Niederschlag. $Na_4P_2O_7$ erzeugt eine lilafarbige, im Ueberschusse des Reagens lösl., K_2CrO_4 eine ziegelrothe, $K_2Cr_2O_7$ eine orangegelbe, schuppige Fällung. H_2S und $(NH_4)_2S$ liefern schwarze Niederschläge. Ueber die Einwirkung von Zn und HCl siehe Braun (A. **142**. 62). Sonstige Reaktionen des Pentaminpurpureochlorids ergeben sich aus der Beschreibung seiner nachfolgenden Abkömmlinge.

Pentaminchloropurpureokobaltantimonchlorid $\{[ClCo(NH_3)_5]Cl_2\}_2$. $SbCl_3$, körnig, kryst., dunkelvioletter Niederschlag (Gibbs und Genth).

Pentaminchloropurpureokobaltwismutchlorid, lilarother, in HCl unlösl. Niederschlag (Gibbs und Genth).

Pentaminchloropurpureokobaltzinnchlorid, pfirsichblüthrothe, seidenfarbige Nadeln (Gibbs und Genth).

Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid $[ClCo(NH_2)_5]Cl_2$. $3HgCl_2$. Lsg. von Purpureochlorid wird mit einer überschüssigen Lsg. von $HgCl_2$ oder $NaHgCl_3$ oder Na_2HgCl_4 gefällt. Kleine, rothe, seideglänzende Nadeln oder Prismen, kaum in kaltem, leichter in heissem H_2O lösl. Beim Schütteln mit HCl geht $HgCl_2$ in Lsg. und hinterbleibt Purpureochlorid (Claudet, Gibbs, Jörgensen, J. pr. [2] **18**. 224). $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2.2HgCl_2$ wurde von Gibbs bei Anwendung von nicht überschüssigem $HgCl_2$ erhalten. Vergl. auch Jörgensen (J. pr. **23**. 260) Carstanjen (De connubiis ammoniaco-cobalticis, Berlin **1861**. 10), Gibbs (Proc. Am. Acad. **11**. 20) und Claudet (Phil. Mag. J. [4] **2**. 253).

Pentaminchloropurpureokobaltplatinchlorid $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2 . PtCl_4$. Für die Purpureoreihe charakteristisch, da die llösl. Pt-Doppelsalze der Roseoreihe auf Zusatz von H_2PtCl_6 allein zu Roseosalzen nicht herausfallen und sich erst auf Zusatz von Alk. als chamoisfarbige Niederschläge ausscheiden. Krystallpulver, aus mikroskopischen, stark seidenglänzenden, flachen, blass röthlich-braunen, deutlich dichroïtischen Nadeln bestehend. In kaltem H_2O fast unlösl., in heissem sehr schwerlösl. Wird durch wässerige SO_2 leicht unter Bildung einer rothen Lsg. von Kobaltplatinchlorür reduzirt, von Zn und HCl schwieriger.

Pentaminchloropurpureokobaltbromid $[ClCo(NH_3)_5]Br_2$. Zur Darstellung verfährt man vom Sulfat ausgehend wie bei der Darstellung des Nitrats, nur wendet man statt HNO_3 HBr an. Oder man fällt eine Lsg. des normalen Sulfats mit konz. Lsg. von NaBr, wäscht mit NaBr-Lsg. H_2SO_4-frei, dann mit kaltem H_2O. Man erhält es auch aus dem Chloropurpureokarbonat durch Fällung mit HBr-Lsg. und kann endlich auch vom Chloronitrat ausgehen. Claudet (Soc. **4**. 361) erhielt, indem er Purpureochlorid mit Ag_3CO_3 und H_2O behandelte und das Filtr. mit HBr fällte, ein Salz $Co(NH_3)_5Br_3$, wahrscheinlich weil sich das Purpureosalz unter der Hand in Roseosalz umgewandelt hatte, so dass der HBr auf Roseokarbonat einwirkte. Das Chlorobromid ist dem Bromopurpureobromid sehr ähnlich. Es ist in H_2O leichter lösl. als

das Purpureochlorid und lässt sich aus heissem H_2O unter Zusatz von HBr nur mit erheblichem Verluste umkrystallisiren. Steht in der Farbe dem Violett 4 auf Chevreul's 1. Zirkel nahe, ist aber von einer reineren Nüance (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 221).

Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberbromid $4[ClCo(NH_3)_5]Br_2 . 9HgBr_2$ scheidet sich auf Zusatz einer Lsg. von Na_2HgBr_4 zu einer lauwarmen, mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. des Purpureochlorids in Form violettrother, rektangulärer, bei langsamerer Bildung aus verdünnteren Lsgn. oft mehrere Centimeter langer Nadeln aus (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 226).

Pentaminchloropurpureoplatinbromid $[ClCo(NH_3)_5]Br_2 . PtBr_4$ wird aus lauwarmer Lsg. des Chloronitrats durch K_2PtBr_6 in mikroskopischen, gelbbraunen, rektangulären Tafeln gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 228).

Pentaminchloropurpureokobaltjodid $[ClCo(NH_3)_5]J_2$ wird analog dem Chlorobromid dargestellt. Farbe ziemlich genau Violett 4 in Chevreul's 3. Zirkel. Aus heissem, mit wenig HJ versetztem H_2O umkryst. dunkelbräunlichviolette, millimetergrosse Octaëder. Weit leichter lösl. als das Chlorobromid und Purpureochlorid. Bildet mit J in HJ sofort lange, braune, metallglänzende Nadeln von

Pentaminchloropurpureokobaltsuperjodid, welches wegen seiner Zersetzlichkeit durch H_2O und durch Alk. nicht rein erhalten werden kann (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 223).

Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberjodid $[ClCo(NH_3)_5]J_2.2HgJ_2$. Die lauwarme, mit verd. H_2SO_4 versetzte Lsg. des Purpureochlorids oder Chloronitrats wird zu überschüssiger bei 70^0 mit HgJ_2 ges. KJ-Lsg. gebracht, der sofort sich ausscheidende, aus braungelben Nadeln bestehende Niederschlag noch vor dem vollständigen Erkalten abfiltr. und möglichst schnell unter Lichtabschluss mit kaltem H_2O gewaschen, da sonst Zersetzung und Abscheidung von HgJ_2 eintritt.

$[ClCo(NH_3)_5]J_2.HgJ_2$ entsteht in schönen, braunen, sich allmählich abscheidenden Blättern, wenn man die Lsg. des normalen Chlorosulfats oder des Chloronitrats reichlich mit Jodkaliumlsg. und dann mit K_2HgJ_4 versetzt. Beständiger, auch gegen Licht, als das vorhergehende Salz. Beide in H_2O schwerlösl. mit der Farbe der Chlorpurpureosalze (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 227).

Pentaminchloropurpureokobaltsilicofluorid $[ClCo(NH_3)_5]Fl_2 . SiFl_4$ entsteht nach Gibbs durch Fällung einer heissen Lsg. von Purpureochlorid mit heisser Lsg. von Zinksilicofluorid (Proc. Am. Acad. **11**, 9), nach Jörgensen bei Zusatz kalter Lsgn. beliebiger Chloropurpureosalze zu überschüssiger, starker H_2SiFl_6. Diamantglänzende, dichroïtische rhombische Blätter. Sehr charakteristisch für die Pentaminchloropurpureoreihe. Durch Bildung dieser Verbindung vermochte Jörgensen noch 0,0016 g SiO_2 in 3,5 ccm 39%iger Flusssäure nachzuweisen (J. pr. [2] 18. 231).

Pentaminchloropurpureokobaltthiosulfat $[ClCo(NH_3)_5]S_2O_3$ fällt aus kalt ges. wässeriger Lsg. des Chloronitrats auf Zusatz von $Na_2S_2O_3$ in rhombischen, bräunlichrothen Kryst. Fast unlösl. in kaltem, schwer und unter Zersetzung in heissem H_2O (Jörgensen, J. pr. 18. 233).

Pentaminchloropurpureokobaltsulfit $[ClCo(NH_3)_5]SO_3$ entsteht durch Lösen von Pentaminroseokobaltsulfit in H_2O unter Zusatz von etwas

HCl, mässiges Erhitzen bis die Lsg. klar ist, und Hinzufügen von konz. HCl unter Kühlung als braunes Krystallpulver, dessen Abscheidung durch Zusatz von Alk. befördert wird (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 3236).

Neutrales Pentaminchloropurpureokobaltsulfat $[ClCo(NH_3)_5]SO_4 + 2H_2O$. 2 MG. Purpureochlorid werden mit 6 MG. konz. H_2SO_4 rasch zusammengerieben und nach Beendigung der Entwickelung von HCl in 50 ccm H_2O von 70° für je 5 g Purpureochlorid gelöst und die Lsg. sofort filtr. Scheidet das Filtr. noch vor vollständigem Erkalten Kryst. ab, so bestehen sie aus den H_2O-freien Chlorosulfate. Die noch nicht ganz kalte vom H_2O-freien Salze abgegossene Flüss. scheidet bei völligem Erkalten H_2O-haltiges Chlorsulfat in tief purpurrothen, anscheinend rhombischen Kombinationen aus, in welchen selten das Prisma vorherrscht. Verwittert im Verlaufe einiger Stunden an der Luft, rascher neben H_2SO_4 oder bei 100°, vollständig unter Beibehaltung der Form und des Glanzes. Dabei geht die Farbe in ein helles Lilaroth über. Verwittert auch beim Uebergiessen mit heissem H_2O. Aus Gemengen von H_2O-freiem und ursprünglich H_2O-haltig gewesenem Sulfat lassen sich die unveränderlich dunkel gebliebenen Kryst. des ersten von denen des letzteren nach wenigstens oberflächlichem Verwittern leicht durch Auslesen trennen. 1 Thl. Salz löst sich in 133,4 Thln. H_2O von 17°. Löst sich in heissem H_2O leicht und weit rascher als das H_2O-freie Sulfat mit Purpurfarbe. Scheidet beim Kochen mit H_2O, jedoch nicht bei Gegenwart von etwas H_2SO_4, schwarzbraunes Kobalthydroxyd ab (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 212). — $[ClCo(NH_3)_5]SO_4$ scheidet sich aus der konz., heissen, wässerigen Lsg. des vorhergehenden Salzes in blanken, schwarzen, wenn klein purpurbraunen (nicht regulären) Octaëdern ab. Löst sich in heissem H_2O weit langsamer als das H_2O-haltige Salz, aber eben so viel. Die Lsg. beider Sulfate reagirt neutral und wird durch Ammoniumoxalat fast vollständig gefällt. $AgNO_3$ bildet AgCl nur in der Wärme. HCl fällt Purpureochlorid heraus (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 215).

Saures Pentaminchloropurpureokobaltsulfat $[ClCo_2(NH_3)_{10}]_2SO(HSO_4)_6$. 2 Mol. Pentaminpurpureochlorid werden bei gewöhnlicher T. mit 12 Mol. konz. H_2SO_4 zusammengerieben und nach Aufhören der HCl-Entwickelung mit 40 ccm H_2O von 70° auf je 5 g Purpureochlorid versetzt und die Lsg. rasch filtr. Scheidet sich aus dem Filtr. in mehrere Centimeter langen dunkelviolettrothen Prismen aus. Wird von wenig heissem H_2O in das H_2O-freie neutrale, von so viel H_2O, dass sich in der Kälte nichts ausscheidet, in das H_2O-haltige neutrale Sulfat umgewandelt. Lässt in der Kälte mit $AgNO_3$ gar kein AgCl fallen, in der Hitze wird das Cl gefällt, aber nicht vollständig. Wird aus seiner Lsg. nicht durch $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 210).

Pentaminchloropurpureokobaltsulfatperjodid $[ClCo(NH_3)_5]_4(SO_4)_3.J_6$ scheidet sich auf Zusatz einer Lsg von J in KJ zu einer Lsg. von Chloropurpureosulfat in Form herapathitähnlicher, ziemlich grosser, olivengrüner, metallglänzender, rektangulärer Blätter aus, welche das Licht stark polarisiren: || ganz hell olivengrünlich, bräunlich in dünnen, mehr olivenbräunlich in dicken Platten, + undurchsichtig. Die Kryst. müssen nach dem Absetzen schnell mit 40%igem Alk. gewaschen, abgepresst und neben H_2SO_4 getrocknet werden. Unlösl. in starkem Alk. und in Ae. Löst

sich in H_2O mit brauner Farbe. Die Lsg. gibt an CS_2 nur spärlich J ab (Jörgensen, [2] **15.** 419).

Pentaminchloropurpureokobaltdithionat $[ClCo(NH_3)_5]S_2O_6$, mehrere Centimeter lange, rektanguläre Prismen. Farbe beiläufig Violett 5 auf Chevreul's 1. Zirkel, jedoch reiner. In kaltem H_2O sehr schwer, in heissem etwas leichter lösl. Entsteht beim Eintropfen einer auf dem Filter mittelst H_2O von 50° bereiteten Lsg. von Chloronitrat in kalte Lsg. von $Na_2S_2O_6$ (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 232).

Pentaminchloropurpureonitrat $[ClCo(NH_3)_5].(NO_3)_2$ entsteht aus dem normalen Sulfat durch Fällung mit überschüssiger HNO_3 in Form mikroskopischer Octaëder; dem Purpureochlorid ähnlich, aber schöner roth. Man kann auch das mit etwas H_2SO_4 verriebene und auf dem Filter in H_2O von 50° gelöste Chlorid in eiskalte starke HNO_3 einfliessen lassen. Dabei bildet sich immer etwas Roseosalz, welches von HNO_3 schwieriger gefällt wird und auch die Ausscheidung des Purpureonitrats theilweise hindert. Die Fällungen werden mit 90%igem Alk. gewaschen. Ist in kaltem H_2O schwerlösl., in HNO_3 vom SG. 1,2 fast unlösl. Indess löst es sich in kaltem H_2O doch leichter als das Chlorid, so dass seine wässerige Lsg. auf Zusatz von HCl Purpureochlorid fast vollständig fallen lässt. Andererseits fällt auch das Chloropurpureonitrat aus einer kalten wässerigen Lsg. des Chloropurpureochlorids, welches nach Claudet und nach F. Rose auf 1 Thl. Salz 270 Thle. H_2O enthält, das Nitrat auf Zusatz von starker HNO_3 fast vollständig aus. Ist ziemlich llösl. in heissem H_2O und lässt sich daraus umkryst. Bei längerem Kochen mit wenig HNO_3 enthaltendem H_2O geht es allmählich in Roseosalz über. Beim Kochen mit reinem H_2O entsteht etwas schwarzbraunes Kobalthydroxyd. Die wässerige Lsg. wird nur in der Hitze — wahrscheinlich infolge Bildung von Roseosalz — durch $AgNO_3$ gefällt. Das trockene Salz zersetzt sich oberhalb 110° heftig, aber ohne Feuererscheinung (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 216, vergl. Gibbs, Proc. Am. Acad. 1876, **11.** 3).

Neutrales Pentaminchloropurpureokobaltpyrophosphat $[ClCo(NH_3)_5]_2 P_2O_7$ mit 3 bis 4 Mol. H_2O, violettrothe, schmale, dünne, schief abgeschnittene Nadeln. Ziemlich leicht mit tief violettrother Farbe in H_2O lösl.; liefert, mit etwas Essigsäure und Alk. versetzt, das saure Pyrophosphat. Darstellung siehe bei Jörgensen (J. pr. [2] **18.** 242). Das von Braun (Unters. üb. ammon. Kobaltverb., Göttingen **1862.** 26) und Gibbs (Proc. Am. Acad. **11.** 6) dargestellte, aus ammoniakalischer Lsg. umkryst. Pyrophosphat war in Folge Zersetzung der ursprünglichen Chloropurpureoverbindung frei von Cl.

Saures Pentaminchloropurpureokobaltpyrophosphat $[ClCo(NH_3)_5] H_2P_2O_7$, farrenkrautähnlich zusammengewachsene violettrothe Nadeln, sehr langsam in kaltem H_2O lösl. Aus kalter Lsg. fällt $AgNO_3$ kein AgCl (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 240).

Pentaminchloropurpureokobaltkarbonat $[ClCo(NH_3)_5]CO_3$. Purpureochlorid wird mit überschüssigem Ag_2CO_3 und wenig H_2O zusammengerieben, sofort durch ein loses, das Filtr. gleich darauf durch ein dichtes Filter filtr., das tief kirschrothe Filtr. ohne das Waschwasser sofort tropfenweise mit Alk. bis zur Trübung versetzt und an einem kühlen Orte kryst. gelassen. Violettrothe, rektanguläre, bis mehrere Centimeter lange und bis 0,5 cm breite Blätter. Sehr verwitterbar.

Nach der Verwitterung genau so gefärbt wie das verwitterte neutrale Sulfat. Sehr leicht mit alkalischer Reaktion in H_2O lösl., wandelt sich das Salz innerhalb der Lsg. rasch in Pentaminroseokarbonat um. Ist im verwitterten Zustande H_2O-frei. Aus der Lsg. dieses Salzes in wenig H_2O wurde auf Zusatz von Alk. einmal $[ClCo(NH_3)_5]CO_3 . H_2O$ als dunkel violettrother aus sechs- oder vierseitigen Prismen bestehender Niederschlag erhalten. Dieses Salz verwitterte nicht neben H_2SO_4 und verlor bei 100° das H_2O. Das neutrale Karbonat scheint ein leichter lösl. saures Salz zu liefern, denn beim Einleiten von CO_2 in seine Lsg., die auf Zusatz von Alk. und Stehen reichlich Kryst. abgeschieden hatte, löste sich alles wieder auf (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 237).

Pentaminchloropurpureokobaltoxalat $[ClCo(NH_3)_5]C_2O_4$, aus einer Lsg. von Chloronitrat durch $(NH_4)_2C_2O_4$ bei gewöhnlicher T. oder in gelinder Wärme gefällt, bildet rektanguläre, zu kurzen, breiten, besenförmigen Aggregaten vereinigte Prismen (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 238; vergl. Gibbs und Genth, Sill. [2] **23.** 320, Gibbs, Proc. Am. Acad. **11.** 4, Krok, Lunds Univers. Arsskrift **1870**). Bei höherer T. dargestellt, zeigen die Präparate inkonstante Zusammensetzung, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Roseooxalat.

Saures Pentaminchloropurpureokobalttartrat $[ClCo(NH_3)_5](C_4H_5O_6)_2 . 2\frac{1}{2}H_2O$. Purpureokarbonat wird mit wässeriger Weinsäure stark übersättigt, mit Alk. bis eben zur beginnenden Trübung versetzt und stehen gelassen. Scheidet sich in centimeterlangen, violettrothen, schief abgeschnittenen Nadeln ab. Llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Verliert das H_2O vollständig bei 100° (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 239).

Pentaminchloropurpureokobaltpikrat wird durch Fällung von Lsgn. des Purpureochlorids oder Chloronitrats mit Natriumpikrat in gelben, spitzen Nadeln erhalten. Sehr explosiv (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 232; Gibbs und Genth).

Pentaminchloropurpureokobaltchromat $[ClCo(NH_3)_5]CrO_4$. Die Lsg. von neutralem Chlorosulfat oder Chloronitrat wird in der Kälte mit K_2CrO_4 gefällt. Fällung auch aus sehr verd. Lsgn. — 1:600 — fast vollständig; ziegelrothes oder fleischfarbiges undeutlich krystall. Pulver.

Das **Dichromat** $[ClCo(NH_3)_5]Cr_2O_7$ wird aus der lauwarmen Lsg. von Chlorosulfat oder Chloronitrat durch $K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 in wässeriger Lsg. gefällt. Die Fällung muss rasch mit kaltem H_2O gewaschen werden, da sie, längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, sich in kurze granatrothe Prismen eines zweiten, gleich zusammengesetzten Salzes umwandelt (Dimorphie?). Schmale, schief abgeschnittene, fast goldglänzende, röthlichgelbe Blätter. In H_2O erheblich leichter als das neutrale Chromat lösl. (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 234).

Das **Diphosphorpentamolybdat** $[ClCo(NH_3)_5]_2(MoO_3)_5(HPO_4)_2$. Eine kalte Lsg. von Purpureochlorid wird mit einer kalten Lsg. von Molybdänsäure in sehr überschüssiger Phosphorsäure gefällt. Mikroskopische, rosenrothe Rosetten flacher Nadeln. Scheidet sich in grösseren Krystallen und dunkler beim Eintropfen der Purpureochloridlsg. in die Phosphormolybdänsäure aus, nachdem sich der zuerst entstehende amorphe Niederschlag wieder gelöst hat. In H_2O fast unlösl., ertheilt ihm jedoch saure Reaktion. Wendet man zur Fällung eine Lsg. von Ammoniumdiphosphorpentamolybdat an, so erhält man das

Ammoniumsalz $[ClCo(NH_3)_5]_2(MoO_3)_5(NH_4PO_4)_2$ als anfangs amorphen, bald kryst. Niederschlag. Ist der vorhergehenden Verbindung äusserlich sehr ähnlich.

Pentaminbromopurpureokobaltbromid $[BrCo(NH_3)_5]Br_2$. Kobaltkarbonat wird in überschüssiger wässeriger HBr gelöst, von etwa ausgeschiedenem Kobalthydroxyd abfiltr., durch das Filtr. ohne Rücksicht auf das sich hierbei abscheidende blassrothe, aus Octaëdern bestehende Krystallpulver, wahrscheinlich $CoBr_2 . 6NH_3$ ein Luftstrom geleitet, bis sich die Ausscheidung gel. und die Flüss. eine kirschrothe Färbung angenommen hat. Die filtr. Flüss. wird mit HBr stark übersättigt und, ohne sich etwa ausscheidendes Pentaminroseokobaltbromid zu berücksichtigen, einige Stunden auf dem Wasserbade erh. Dabei scheidet sich reichlich Brompurpureobromid aus. Aus der davon abfiltr. Flüss. kryst. während des Erkaltens nur wenig Luteokobaltbromid aus. Sodann wird mit H_2O gewaschen, bis das Waschwasser rein blauviolett abläuft, und mit 90%igem Alk. weiter gewaschen. Entsteht auch, wenn man Pentaminroseokobaltsulfat unter Zusatz von etwas HBr in heissem H_2O löst und mit 1 bis 2 Vol. konz. HBr versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erh. Oder man löst Roseosulfat in NH_3 und kocht mit sehr überschüssiger HBr. Man kann auch Pentaminpurpureochlorid mittelst feuchten Ag_2O in Pentaminroseohydroxyd und dieses durch Kochen mit starker HBr in das Bromopurpureobromid umwandeln. Blauviolette, mikroskopische Octaëder mit deutlichem Dichroïsmus. Scheidet sich, auf dem Filter in heissem, HBr enthaltendem H_2O gelöst, beim Erkalten in grösseren, fast schwarzen Octaëdern aus. Bei längerer Berührung mit heissem H_2O tritt leicht Umwandlung in Pentaminroseobromid ein. Schmilzt noch weit unter der Glühhitze zu einer blauen Masse und erleidet dabei einen der Gleichung

$$2[BrCo(NH_3)_5]Br_2 = 2[(NH_3)_4 . CoBr_2] + NH_4Br + N + HBr + H$$

beiläufig entsprechenden Gewichtsverlust. SG. bei 17,8, bezogen auf H_2O von 40°, 2,483. 1 Thl. löst sich bei 16° in 530 Thln. H_2O mit blauvioletter Farbe. Vollkommen unlösl. in Alk. und den Lsgn. von NH_4Br, KBr, HBr. Leichter löst es sich in H_2O, nachdem es zuvor mit verd. H_2SO_4 übergossen worden (Jörgensen, J. pr. [2] **19**. 49).

Jörgensen (ibid.) hat, ähnlich wie dies bei den Chloropurpureosalzen beschrieben wurde, daraus folgende Salze dargestellt:

Chlorid $[BrCo(NH_3)_5]Cl_2$.

Quecksilberchloridverbindung des Chlorids $[BrCo(NH_3)_5]Cl_2 . 3HgCl_2$ und andere komplizirter zusammengesetzte Hg-Verbindungen, deren Zusammensetzung eine verschiedene war, je nachdem $HgCl_2$ oder Natriumquecksilberchlorid angewendet wurde und je nach der Menge dieser beiden Hg-Salze, welche entweder mit der Bromonitrat- oder Bromobromidlsg. in Berührung gebracht wurde.

Quecksilberbromidverbindung $[BrCo(NH_3)_5]Br_2 . 3HgBr_2$.

Platinchloridverbindung $[BrCo(NH_3)_5] . Cl_2 . PtCl_4$.

Platinbromidverbindung $[BrCo(NH_3)_5]Br_2 . PtBr_4$.

Silicofluorid $[BrCo(NH_3)_5]Fl_2 . SiFl_4$.

Nitrat $[BrCo(NH_3)_5](NO_3)_2$.

Sulfate $[BrCo(NH_3)_5]SO_4$ und $[BrCo(NH_3)_5]SO_4$ mit 6 oder $4H_2O$.

Bromosulfatperjodid, analog der entsprechenden Chloroverbindung zusammengesetzt.

Chromat $[BrCo(NH_3)_5]CrO_4$.

Oxalat $[BrCo(NH_3)_5]C_2O_4$.

Saures Pentaminsulfatopurpureokobaltsulfat $(SO_4)Co(NH_3)_5SO_4H + 2H_2O$ oder verdoppelt. Zu 20 g Purpureokobaltchlorid werden 72 g konz. H_2SO_4 antheilweise zugerührt, nach Beendigung der Entwickelung von HCl wird 4 Stunden auf dem Wasserbade erh., verd., dann filtr., auf dem Wasserbade thunlichst weit eingedampft, mit 2 Vol. H_2O verd. und möglichst rasch filtr. Nach 24 Stunden scheidet sich das Salz in glänzenden, rektangulären Tafeln von eigenthümlicher violettrother Farbe aus. Die Mutterlauge wird dekantirt, die Kryst. werden auf einem Filter aus Platindrahtnetz trocken gesaugt und mit Alk. von 95% geschlämmt und säurefrei gewaschen. Ausbeute: 16 g. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von ⅓ Vol. Alk. noch etwas mehr Salz gewonnen werden. Die Krystalle sind dichroïtisch: || violettroth, ┼ blasschamois. Bei 100° verliert das Salz — mit der verdoppelten Formel — 3 Mol. H_2O, bei 110° auch das vierte. Das entwässerte Salz zeigt dieselben Reaktionen wie das H_2O-haltige: 4tägiges Stehen mit $BaCO_3$ bewirkt die Ueberführung in Sulfatokarbonat, Erwärmen mit halbverd. HCl im Wasserbade Bildung von Purpureochlorid, Kochen in verd. NH_3-Lsg. Bildung von basischem Roseosulfat, Kochen mit konz. NH_3 nur oberflächliche Bildung von neutralem Sulfatosulfat, welches — in konz. NH_3 unlösl. — den Rest der Kryst. vor einer weiteren Veränderung durch das NH_3 schützt. In der Kälte zeigen nachstehende Reagentien folgende Wirkung: verd. HNO_3, HCl, HBr keine Fällung, im Ueberschusse zugesetzt, nach Zufügen von Alk. Fällung von Sulfatonitrat u. s. w.; festes KJ orangerothe Fällung langer, dünner Nadeln von Sulfatojodid; H_2PtCl_6 erst nach einigen Stunden Bildung grosser, farrenkrautähnlicher Nadeln, $HAuCl_4$ nach einiger Zeit Ausscheidung zinnoberrother, dichroïtischer Prismen, Na_2HgCl_4 nach einigem Stehen grosse, zinnoberrothe, rektanguläre, quergestreifte, deutlich dichroïtische Tafeln, Ferrocyankalium sofortige bräunliche Fällung, $Na_2S_2O_6$ erst nach 24 Stunden centimeterlange dichroïtische Tafeln, $K_2Cr_2O_7$ nach einigen Stunden tiefrothe Tafeln, $(NH_4)_2S$ schwarzes CoS. Keine Fällung auch nach 24 Stunden bewirken $Na_4P_2O_7$, $(NH_4)_2C_2O_4$, KJ, H_2SiFl_6, Na_2HPO_4, Kobalticyankalium. MG. ber. 337, gef. 252 (Petersen, O. **10.** 582). Das saure Sulfat diente als Ausgangspunkt zur Darstellung der anderen Salze der Sulfatopurpureoreihe (Jörgensen, J. pr. [2] **31.** 262).

Neutrales Sulfat der Sulfatopurpureoreihe $(SO_4)_2Co_2(NH_3)_{10}SO_4 + H_2O$. 5 g des sauren Salzes werden in 200 ccm H_2O gelöst und in Antheilen 400 Thle. Alk. von 95% dazu gerührt. Dabei scheidet sich das neutrale Sulfat in Form violettrother, flacher, zugespitzter, häufig einseitig gezahnter Nadeln aus. Ist dichroïtisch. MG. ber. 576, gef. 542 (Petersen l. c.). Sehr leicht mit tiefviolettrother Farbe und neutraler Reaktion in H_2O lösl., gibt alle beim sauren Sulfate beschriebenen Reaktionen, insbesondere die charakteristischen mit H_2PtCl_6, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_6$ und $Na_4P_2O_7$. K_2CrO_4 fällt weder sofort, noch beim Stehen. Die wässerige Lsg. des neutralen Sulfatosulfats hinterlässt beim Verdunsten neben H_2SO_4 ausschliesslich dunkelrothe Prismen des gewöhnlichen Roseosulfats.

Pentaminsulfatopurpureokobaltnitrat $SO_4.Co(NH_3)_5.NO_3$. In eine Lsg. von 5 g saurem Sulfat in 125 ccm H_2O werden 12,5 g Ammoniumnitrat eingerührt. Dabei scheidet sich das Sulfatonitrat fast vollständig

in Krystallwarzen von der Farbe des Nitratonitrats aus. Sie werden mit verd. HNO_3 H_2SO_4-frei, mit Alk. von 95% HNO_3-frei gewaschen. In kaltem H_2O mit neutraler Reaktion etwas schwer lösl. mit mehr violettrother Farbe, als sie das trockene Salz besitzt. Gibt mit einem Tropfen HNO_3 und $BaCl_2$ erst beim Stehen eine schwache Trübung, beim Kochen jedoch einen reichlichen Niederschlag.

Sulfatopurpureobromid $SO_4.Co(NH_3)_5.Br$ fällt auf Zusatz eines Gemenges von 10 ccm konz. HBr und 40 ccm H_2O zu einer Lsg. von 2 g saurem Sulfat in 60 ccm H_2O und Versetzen mit anfangs wenig, dann mit mehr Alk. als loses, violettrothes Krystallpulver, kann aber auch in dichroïtischen, rektangulären Tafeln von derselben Farbe, wie sie das saure Sulfatosulfat besitzt, gewonnen werden. Leichter lösl. als das Sulfatonitrat, gleichfalls mit neutraler Reaktion. Gibt in der Kälte nicht sofort einen Niederschlag mit verd. HCl und $BaCl_2$, beim Stehen einen spärlichen, beim Kochen einen reichlichen. MG. ber. 320, gef. 325 (Petersen l. c.).

Pentaminsulfatopurpureokobaltplatinchlorid $[SO_4Co(NH_3)_5]_2PtCl_6 + 2H_2O$ scheidet sich aus der Lsg. von 2 g des sauren Sulfatosulfats in 50 ccm kaltem H_2O nach Zusatz der berechneten Menge 10%iger Lsg. von H_2PtCl_6 in orangerothen, goldglänzenden, oft mehrere Centimeter langen, farrenkrautähnlichen oder grobgezahnten Aggregaten, mitunter in verzerrten, rhombischen Tafeln aus. In kalter, konz. HCl mit rothgelber Farbe lösl., scheidet aus dieser Lsg. nach einigem Stehen allmählich Chloropurpureochlorid aus.

Pentaminsulfatopurpureokobaltkarbonat $\{SO_4[Co(NH_3)_5]\}_2CO_3 + 4H_2O$ wird durch Alk. aus einer mit Luft oxydirten Lsg. von $CoSO_4$ in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat gefällt (Vortmann, B. **1889.** 2649).

Die Pentaminnitritokobaltsalze oder Xanthokobaltsalze $[NO_2Co(NH_3)_5]X_2$ enthalten die wahre Nitrogruppe fester gebunden als die übrigen zwei Säurereste X. Sie entstehen durch Einwirkung salpetriger Gase auf die ammoniakalischen Lsgn. von Kobaltosalzen oder auf die neutralen Lsgn. von Purpureo- oder Roseokobaltverbindungen und scheiden sich hierbei aus der dunkelrothbraun gewordenen Flüss. nach dem Abkühlen in braungelben Kryst. aus; ferner durch Einwirkung von Luft-O oder PbO_2 oder $KMnO_4$ auf die mit $(NH_4)NO_2$ oder KNO_2 versetzten ammoniakalischen Lsgn. von Kobaltosalzen am besten bei Gegenwart von Ammoniumsulfat; endlich durch Wechselwirkung zwischen Chloropurpureosalzen und Alkalinitriten oder dem Fischer'schen Salze $Co(NO_2)_6K_3$ (Gibbs und Genth, Researches on the Ammonia-Cobalt Bases. Washington **1856**; Braun, A. **125**. 126; Gibbs, Proc. Am. Ac. **10**. 1; **11**. 1). Die Salze lösen sich in H_2O kalt und warm leichter als die Roseo- und Luteokobaltsalze. Beim Kochen, mitunter auch beträchtlich unterhalb der Kochhitze, lassen die Lsgn. NH_3 entweichen und scheiden ein schweres schwarzes oder braunes Pulver ab. Geringe Mengen Essigsäure machen die Lsgn. in mässiger Wärme haltbarer. Grössere Mengen von irgend einer Mineralsäure bewirken beim Kochen unter Entwickelung von NO die Bildung von Purpureosalzen. Charakteristische Fällungen: mit H_2PtCl_6 orangeroth, mit $HAuCl_4$ nach einiger Zeit gelbe Nadeln, mit Ferrocyankalium rothe, prismatische Kry-

stalle, mit $K_2Cr_2O_7$ gelb kryst., mit $(NH_4)_2C_2O_4$ gelb, körnig. Kobaltidcyankalium und rothes Blutlaugensalz bewirken keine Fällung, auch nicht Jodjodkalium (Unterschied von den Croceosalzen der Tetraminreihe).

Xanthokobaltchlorid $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2$, grosse, braungelbe, irisirende Krystalle. Entsteht aus dem Xanthokobaltsulfat durch Umsetzung mit $BaCl_2$ und Abdampfen der von $BaSO_4$ filtr. und mit Essigsäure schwach angesäuerten Flüss. Ist in kaltem H_2O wlösl., leichter in heissem. Aus den kalten Lsgn. fällen HCl und $\overset{I}{M}Cl$ das unveränderte Salz. Beim Kochen mit HCl entweicht NO und Cl und wird Purpureochlorid gebildet (Gibbs und Genth). MG. ber. 261, gef. 228 (Petersen, O. 10. 581).

Quecksilberdoppelsalz $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 . 2HgCl_2 + H_2O$, unlösl. in kaltem, wlösl. in heissem H_2O; braungelbe Schuppen, aus HCl-haltigem H_2O Nadeln (Gibbs und Genth).

Golddoppelsalz $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 . AuCl_3 + H_2O$, irisirende, rhombische Prismen (Gibbs und Genth).

Platindoppelsalz $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 . PtCl_4 + H_2O$, orangegelber Niederschlag, in H_2O kaum lösl. (Gibbs und Genth).

Xanthokobaltjodid $[NO_2Co(NH_3)_5]J_2$ wird durch KJ allmählich in Form braungelber zugeschärfter Krystalle aus Lsgn. des Xanthonitrats gefällt (Braun).

Xanthokobaltsulfat $[NO_2Co(NH_3)_5]SO_4$ bleibt beim freiwilligen Verdunsten der durch die Behandlung einer stark ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ mit salpeterigen Gasen erhaltenen braungelben Flüss. in braungelben, wahrscheinlich orthorhombischen Tafeln zurück. Wlösl. in kaltem, ziemlich in heissem H_2O. Die rothe Lsg. des Salzes in konz. H_2SO_4 entlässt erst beim Verdünnen mit H_2O NO. SO_2 bildet erst beim Kochen unter Gasentwickelung Ammoniumkobaltosulfat, HCl Chloropurpureochlorid, NH_3 theils Roseo-, theils Luteokobaltsulfat (Gibbs und Genth); mit KJ entstehen braungelbe Nadeln des Jodosulfats $[NO_2Co(NH_3)_5]_2SO_4J_2$, durch Jodjodkalium rubinrothe, durch heisses H_2O zersetzliche Kryst. des Perjodids $[NO_2Co(NH_3)_5]SO_4J_4$ (? Gibbs).

Xanthokobaltnitrat $[NO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ entsteht analog dem Sulfate aus $Co(NO_3)_2$, aber auch in derselben Weise aus den ammoniakalischen Lsgn. der Chloride, Nitrate, Sulfate der Pentamin-, Purpureo- und Roseoreihe (Gibbs und Genth). Braun empfiehlt alkoholisches NH_3 und $Co(NO_3)_2$ zu verwenden. Die hellorangefarbig gewordene Flüss. scheidet die Verbindung in braungelben, dichroïtischen Pyramiden aus von den typischen Eigenschaften der Xanthosalze. MG. ber. 314, gef. 228 (Petersen l. c.).

Xanthokobaltchloronitrat, Flavokobaltnitrat $[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3.Cl$ kryst. aus der Lsg. gleicher MG. von Xanthochlorid und -nitrat oder aus einer mit KNO_2 versetzten heissen Chloropurpureochloridlsg. beim Erkalten in weinrothen Prismen. Gibt die typischen Reaktionen der Xanthosalze (Gibbs).

Golddoppelsalz $[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3.Cl.AuCl_3$, weingelbe Prismen (Gibbs).

Platindoppelsalz $\{[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3.Cl\}_2PtCl_4$, weingelbe Nadeln (Gibbs).

Doppelverbindung (?) **von Xanthokobaltnitrat und Chloropurpureochlorid** $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2 . [NO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ kryst. nach Gibbs aus den Lsgn. der Komponenten in anscheinend homogenen, tieforangerothen Formen.

$Co_2(NH_3)_{10}Cl(NO_2)_5$ (?, Krok, Acta Univ. Lund 1870).

Xanthokobaltbromnitrat $[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3 . Br$, weingelbe Krystalle, ähnlich wie das Chlornitrat aus Xanthokobaltbromid und -nitrat erhalten (Gibbs).

Xanthokobaltnitrit $[NO_2Co(NH_3)_5](NO_2)_2 + 2H_2O$, feine, dunkelweinrothe Kryst., entsteht beim Kochen von Roseosulfat mit $Ba(NO_2)_2$ oder gleichzeitig mit dem Silbersalze $[NO_2Co(NH_3)_5](NO_2)_2 . AgNO_2$ beim Kochen einer Lsg. von Chloropurpureochlorid mit $AgNO_2$ (Gibbs).

Xanthokobaltdiaminkobaltnitrit $[NO_2Co(NH_3)_5] . [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2 = Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, isomer mit Triaminkobaltnitrit, entsteht durch Einwirkung von Xanthokobaltnitrat auf das Erdmann'sche Salz als tieforangerother, aus heissem H_2O umkrystallisirbarer Niederschlag (Gibbs).

Xanthokobaltoxalat $[NO_2Co(NH_3)_5]C_2O_4$, körnig-kryst. Niederschlag, dient wegen seiner Unlöslichkeit zum Nachweise und Reindarstellung der Xanthokobaltverbindungen. Die späteren Angaben von Gibbs und Genth bezüglich eines Gehaltes von $5H_2O$ sind unrichtig (Gibbs).

Pentaminnitratopurpureonitrat $[NO_3Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ wurde von Frémy (A. ch. [3] 35. 296) entdeckt und später ausführlich von Gibbs und Genth (Sill. [2] 23. 249) als H_2O-freies Roseokobaltnitrat beschrieben. Wurde später wegen seiner Analogie mit dem Chloropurpureochlorid von Gibbs als Purpureosalz aufgefasst, jedoch nur auf Grund von Beobachtungen, die an Salzen gemacht wurden, welche — weil in der Hitze dargestellt — in Wirklichkeit doch Roseosalze waren. Den exakten experimentellen Nachweis für den Purpureocharakter dieser Verbindung sowie einer Reihe daraus dargestellter Pentaminnitratopurpureokobaltsalze hat Jörgensen (J. pr. [2] 23. 227) erbracht. Er löst zur Darstellung des Nitratonitrats 20 g Kobaltokarbonat in der eben zureichenden Menge HNO_3, bringt auf 100 ccm, fügt 200 ccm starkes NH_3 hinzu, erh. zum schwachen Sieden, trägt für je 1 AG. Co, 1 AG. fein gepulvertes J ein und filtr. nach halbstündigem Erwärmen von dem im Wesentlichen aus Luteokobaltjodidnitrat $Co(NH_3)_6J(NO_3)_2$ bestehenden Niederschlage ab. Das rothe Filtr. enthält fast kein Luteosalz. Es wird mit dem ammoniakalischen, durch Zusatz von NH_4NO_3 von gelöstem Luteosalz befreiten Waschwasser des Luteosalzes vereinigt, mit rother HNO_3 versetzt, bis ein Niederschlag von Pentaminroseonitrat entsteht, noch überdies mit der Hälfte HNO_3 versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbade erh. Hierbei wird fast alles in der Flüss. vorhandene Co als Nitratonitrat abgeschieden, während alles J als Jodsäure gelöst bleibt. Der Prozess verläuft ziemlich annähernd nach der Gleichung:

$$4Co(NO_2)_2 + 22NH_3 + 2J_2 + 2H_2O = 2\underbrace{[Co(NH_3)_5H_2O]J(NO_3)_2}_{\text{Roseosalz}} + 2\underbrace{[Co(NH_3)_6]J(NO_3)_2}_{\text{Luteosalz}}, \text{ und}$$

$$[Co(NH_3)_5H_2O]J(NO_3)_2 + 7HNO_3 = [NO_3Co(NH_3)_5](NO_3)_2 + HJO_3 + 4H_2O + 6NO_2$$

(vergl. Blomstrand, J. pr. [2] 3. 206; Gibbs, Krok).

Die octaëdrischen, tetragonalen Kryst. (krystallogr. Daten siehe Dana bei Gibbs und Genth) sind intensiv roth mit einer violetten Nuance, dichroïtisch, lösl. in 273 Thln. H_2O von 16°. Sie verpuffen beim Erh. unter Bildung brauner Dämpfe und Hinterlassung von schwarzem Oxyd. Beim Kochen mit H_2O zersetzt sich die Verbindung rasch unter Bildung von Kobalthydroxyd, Ammoniumnitrat und Luteonitrat. Durch heisses wässeriges NH_3 und darauffolgenden Zusatz von HNO_3 wird es als Pentaminkobaltroseonitrat gefällt. Dieselbe Umwandlung erfolgt rasch durch heisses, mit wenig HNO_3 angesäuertes H_2O sowohl beim Nitratonitrat als auch bei anderen Nitratopurpureosalzen der Pentaminreihe. Aus der kalt bereiteten wässerigen Lsg. fällen HNO_3, HCl, HBr, festes KJ: Nitratonitrat, -chlorid, -bromid, -jodid, sämmtlich als undeutlich kryst. Niederschläge, H_2PtCl_6 liefert $[NO_3Co(NH_3)_5]PtCl_6$ in Form zinnoberrother, mikroskopischer, unregelmässig ausgebildeter, häufig keulenförmiger Prismen, H_2PtBr_6 millimeterlange, zinnoberrothe Nadeln von $[NO_3Co(NH_3)_5]PtBr_6$, Na_2HgCl_4 erst nach einigem Stehen und Schütteln eine Gemenge mikroskopischer, scharlachrother, dickerer, schief abgeschnittener Prismen und dünner, blassrother Nadeln. Natriumdithionat fällt sofort seideglänzendes, rothes Nitratodithionat, K_2CrO_4 ockergelbes bis ziegelrothes Nitratochromat als kryst. dichten Niederschlag, $K_2Cr_2O_7$ orangefarbiges Nitratodichromat, Natriumpikrat, rothgelbe, flache, schief abgeschnittene Nadeln von Nitratopikrat. Keine Fällungen bewirken: verd. H_2SO_4, $KAuCl_4$, H_2SiFl_6, $K_3Fe(CN)_6$, $HgCl_2$, $Na_4P_2O_7$, Na_2HPO_4, $MgSO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$. $K_4Fe(CN)_6$ verhält sich gegen Nitratonitrat so wie gegen das Pentaminchloropurpureochlorid. Jörgensen hat nachstehende Salze aus der Reihe der Pentaminnitratopurpureoverbindungen analysirt und genauer beschrieben:

Basisches Nitrat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)_2](NO_3)_4 + 5H_2O$ (?) entsteht nach Gibbs beim langsamen Verdunsten einer mit viel Ammoniumnitrat versetzten Lsg. von Nitratonitrat in purpurrothen, schuppigen Krystallen. Ein anderes basisches Salz, nach Künzel (J. pr. 72. 209) $[Co_2(NH_3)_{10}OH](NO_3)_5$ (?), beim Vermischen einer braun gewordenen Lsg. von Kobaltonitrat in NH_3 und Ammoniumnitrat als gelber kryst. Niederschlag.

Pentaminnitratopurpureokobaltchlorid $[NO_3Co(NH_3)_5]Cl_2$ entsteht beim Einfliessenlassen einer auf dem Filter unter zeitweiligem Zusatze eines Tropfens verd. H_2SO_4 mittelst H_2O von 30° bereiteten Lsg. des Nitratonitrats in überschüssige, eiskalte HCl als fein kryst. Niederschlag von etwas blässerer Farbe als das Nitrat, der mit HCl und dann vollends mit Alk. ausgewaschen wird. Verwandelt sich in warmer, HCl enthaltender wässeriger Lsg. bald in Chloropurpureochlorid. Zeigt in wässeriger Lsg. dieselben Reaktionen wie das Nitratonitrat, jedoch seiner grösseren Löslichkeit entsprechend kräftiger, ausserdem noch nachstehende Fällungen, welche beim Nitrat wegen der zu grossen Verdünnung seiner kalten Lsgn. ausbleiben: mit Ammoniumoxalat rothe, mehrere Millimeter lange Nadeln, unvollständig; mit H_2SiFl_6 bei kurzem Stehen spärlich, mit $ZnSiFl_6$ etwas reichlicher violettrothe, millimeterlange Prismen, mit Kaliumperjodid lange, metallgrün glänzende Nadeln eines Superjodids. Durch feuchtes Ag_2O entsteht in der Kälte Pentaminroseonitrat und -hydroxyd, hingegen Nitratokarbonat durch Einwirkung von Ag_2CO_3.

Quecksilberchloridverbindung des Nitratochlorids $[NO_3Co(NH_3)_5]Cl \cdot HgCl_2$ entsteht beim Versetzen einer Lsg. des Nitratochlorids mit Na_2HgCl_4

nebst überschüssigem NaCl oder NH_4Cl nach einigem Stehen und Rühren als scharlachrother kryst. Niederschlag, der beim Schütteln mit halbverd. HCl in $HgCl_2$ und Nitratochlorid zerlegt wird. Aus verdünnteren Lsgn. wird durch 1/4 normale Lsg. von $NaHgCl_3$ eine zweite Hg-Verbindung in blassrosenrothen Nadeln gefällt, welche schon nach kurzem Stehen sich in das scharlachrothe Salz umwandelt.

Platinchloridverbindung des Nitratochlorids $[NO_3Co(NH_3)_5]PtCl_6$ wird aus den kaltbereiteten Lsgn. des Nitratonitrats oder Nitratochlorids durch Fällung mit H_2PtCl_6 dargestellt. Verhalten gegen halbverd. HCl ähnlich wie bei der vorhergehenden Verbindung.

Pentaminnitratopurpureokobaltbromid $[NO_3Co(NH_3)_5]Br_2$. Darstellung analog der des Nitratochlorids, dem es in allen Stücken gleicht. Farbe etwas violetter.

Pentaminnitratopurpureokobaltsulfat $[NO_3Co(NH_3)_5]SO_4 + H_2O$. 3 g Nitratrochlorid werden mit 50 ccm 17%iger H_2SO_4 und mit 100 ccm H_2O übergossen und die so erhaltene Lsg. mit 70 ccm 90%igem Alk. versetzt. Die sich ausscheidenden nadeligen Krystalle werden mit verd. Alk. gewaschen. Kann in gleicher Weise aus dem Nitrate gewonnen werden. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur Spuren von H_2O, bei 135 bis 140° innerhalb 24 Stunden alles. Löst sich in kaltem H_2O ziemlich schwierig.

Pentaminnitratopurpureokobaltdithionat $[NO_3Co(NH_3)_5]S_2O_6 + H_2O$ wird durch Fällung des Nitratonitrats oder -chlorids mit $N_2S_2O_6$ in rothen, seideglänzenden, schief abgeschnittenen, flachen Nadeln, welche häufig zu einem X zusammengewachsen sind, erhalten. Ist in kaltem H_2O sehr schwer, in heissem leichter lösl., geht aber in der warmen Lsg. theilweise in das Roseosalz über. Da die Hälfte des Krystallwassers neben H_2SO_4 relativ leicht, die andere Hälfte schwer abgegeben wird, ist obige Formel vielleicht besser zu verdoppeln.

Pentaminnitratopurpureokobaltkarbonat $[NO_3 . Co(NH_3)_5]CO_3 + H_2O$ scheidet sich nach mehrstündigem Durchleiten von Luft aus einer konz. Lsg. von $Co(NO_3)_2$ in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat in Kryst. aus (Vortmann, B. **1889**. 2649).

Pentaminnitratopurpureokobaltchromat $[NO_3Co(NH_3)_5]CrO_4$ wird durch K_2CrO_4 aus einer kalten Lsg. des Nitratonitrats fast vollständig gefällt. Ockergelb oder ziegelroth, unter dem Mikroskope gezahnte Aggregate anscheinender Octaëder. Zersetzt sich beim Erhitzen nicht sehr heftig unter Feuererscheinung und Funkensprühen und Hinterlassung eines schwarzen Pulvers. Das von Gibbs (Proc. Am. Acad. **10**. 35) als $[Co_2(NH_3)_{10}]O(CrO_4)_2$ beschriebene Salz war nach Jörgensen ein Gemenge wahrscheinlich von Nitrato- und Roseochromat.

Pentaminnitratopurpureokobaltdichromat $[NO_3Co(NH_3)_5]Cr_2O_7 . H_2O$, wie die vorhergehende Verbindung jedoch mittelst $K_2Cr_2O_7$ erhalten, orangefarbige, farrenkrautähnliche Krystallaggregate. Das lufttrockene Salz verliert sein H_2O neben H_2SO_4. Zersetzt sich über der Lampe erh., mit heftigerer Feuererscheinung als das Chromat und hinterlässt einen sehr voluminösen, moosähnlichen, blaugrünen Rückstand.

Pentaminnitratopurpureokobaltoxalat $[NO_3Co(NH_3)_5]C_2O_4$ fällt beim Stehen einer Lsg. von Nitratochlorid nach Zusatz von Ammoniumoxalat in rothen Nadeln heraus.

Pentaminnitratokobaltdiaminkobaltnitrit $[NO_3Co(NH_3)_5].[NO_2)_4Co(NH_3)_2]$ wird aus 40^0 warmer Lsg. von Erdmann's Salz $K(NO_2)_4[Co(NH_3)_2]$ durch kalt bereitete Lsg. des Nitratonitrats nicht ganz vollständig orangeroth gefällt. Unter dem Mikroskope rhomboidale Blätter mit stark hervortretender Diagonale, häufig geradwinkelige Kreuze, welche durch Zusammenwachsen octaëdrischer Formen entstehen. Scheidet mit einer Lsg. von $(NH_4)Cl$ geschüttelt über 90% der theoretischen Menge Nitratochlorid, mit Ammoniumnitrat Nitratonitrat aus. Gibbs' Angabe (Proc. Am. Acad. **11.** 8) über die Zusammensetzung des Salzes beruht nach Jörgensen auf einem Rechenfehler.

Der Niederschlag, welchen eine Lsg. des Nitratonitrats mit Natriumkobaltnitrit $Na_3Co(NO_2)_6$ liefert und die daneben entstehende löslichere Verbindung nach Gibbs $3[Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2].2[Co_2(NO_2)_{12}]$ und $[Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6].[Co_2(NO_2)_6]$ bedürfen erneuter Untersuchung.

Die **Pentaminroseokobaltverbindungen** vom Typus $[Co(NH_3)_5OH_2]X_3$, oder $\begin{matrix} X-\overset{IV}{O}H_2 \\ X-NH_3 \end{matrix}{>}Co-(NH_3)_4-X$ von Frémy zuerst als Roseokobaltsalze bezeichnet, unterscheiden sich von den Pentaminpurpureokobaltsalzen dadurch, dass sie nicht wie diese ein Drittel der elektronegativen Radikale fester gebunden enthalten und ausserdem durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Konstitutionswasser, nach Jörgensen (J. pr. [2] **31.** 49) $-\overset{IV}{O}H_2-$, welches sie nicht verlieren können, ohne gleichzeitig in Purpureosalze überzugehen. Zur Zeit Frémy's haben die Mittel gefehlt, die Verbindungen der Purpureo- und der Roseoreihe scharf aus einander zu halten. Daher gehören viele von ihm als Roseosalze beschriebene Verbindungen verschiedenen Reihen an: sein Roseochlorid ist Purpureochlorid, sein Roseonitrat ist Nitratopurpureonitrat und nur seine Roseosulfate gehören wirklich der Roseoreihe an. Der H_2O-Gehalt der Roseosalze wurde wohl von Gibbs und Genth (Researches u. s. w. Washington 1856) erkannt, welche das Chlorid, Nitrat, Oxalat, Kobalticyanid und Ferricyanid der Roseoreihe dargestellt haben, jedoch von ihnen und einigen nachfolgenden Forschern nicht als konstitutiv betrachtet, so dass die Roseosalze als Krystallwasserverbindungen der Purpureosalze angesehen wurden, bis Rose nachwies, dass den korrespondirenden Gliedern beider Reihen eine verschiedene Löslichkeit zukomme. Der eigentliche Grund der chemischen Verschiedenheit der Purpureo- und Roseoverbindungen wurde aber auch nach Rose weder von Braun, noch von Krok, noch von Gibbs gefunden.

Die Roseosalze sind ziegel- bis kirschroth, dichroïtisch, meist gut kryst., in H_2O bis auf wenige Ausnahmen bei Weitem löslicher als die Purpureosalze. Schwach angesäuertes H_2O löst sie in der Wärme unzersetzt. Durch Erhitzen mit starken Säuren, oder auch für sich auf 100^0 werden sie meist in Purpureosalze umgewandelt. Ihre neutralen oder mit Alkali versetzten wässerigen Lsgn. entwickeln beim Kochen NH_3 und scheiden Kobalthydroxyduloxyd aus. Ueber 100^0 trocken erh., liefern sie NH_3 und Kobaltosalz. Sie schmecken nicht metallisch, sondern rein salzig. Charakteristisch für die Roseosalze ist die blassrothe Fällung mit Natriumpyrophosphat, welche sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löst, um nach kurzer Zeit besonders beim Reiben mit einem

Glasstabe als Natriumpentaminroseokobaltpyrophosphat in blassrothen, hexagonalen Tafeln wieder herauszufallen. Mit Platinchlorid entstehen nur in konz. Lsgn., in verdünnteren erst auf Zusatz von Alk. Fällungen. Ferrocyankalium fällt aus Roseosalzlsgn. einen zimmtbraunen, bald chocoladefarbig werdenden Niederschlag, Ferricyankalium rothe, schief abgeschnittene Prismen, Kobalticyankalium ein kirschrothes, kryst. Präcipitat. Von einzelnen Roseosalzen existiren drei Modifikationen, welche sich durch ihre Farbe (roth oder gelb) und Löslichkeit (α und β) unterscheiden. Die gelbe Modifikation wird als γ-Form bezeichnet.

Pentaminroseokobalthydrat wird durch Einwirkung von Ag_2O auf Chloropurpureochlorid bei Gegenwart von H_2O in Form einer tiefrothen, stark alkalisch reagirenden Flüss. erhalten, welche mit HCl, H_2SO_4 und anderen Säuren neutralisirt ausschliesslich die typischen Reaktionen der Roseosalze liefert (Jörgensen, J. pr. [2] **18.** 220.)

Rothes oder **α-Pentaminroseokobaltchlorid** $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3$. Eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$ wird bei guter Kühlung allmählich mittelst starker HCl gefällt und der Niederschlag mit konz., kalter HCl, dann mit Alk. gewaschen (Gibbs und Genth, vergl. auch Mills, Phil. Mag. [4] **35.** 245). Nach Geuther (Lehrb., Jena **1870.** 442) und Rose (Untersuch. über ammoniak. Kobaltverb., Heidelberg 1871) kann man das Salz bequem aus Chloropurpureochlorid erhalten. Dieses wird mit heisser 5%iger NH_3-Lsg. geschüttelt und die nach dem Filtriren erhaltene kaltgewordene Lsg. tropfenweise in ein gleiches Vol. konz. HCl einfliessen gelassen. Reinigung des herausgefallenen Chlorids wie oben. Krok erhielt das Salz durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von Roseojodsulfat und Fällen mit HCl (Acta Univ. Lund 1870), Gibbs aus dem Roseosulfat durch $BaCl_2$. Jörgensen, (J. pr. [2] **31.** 54) erhielt es ganz so wie das Nitrat (siehe weiter unten) nur mit konz. HCl statt HNO_3. Nach demselben entsteht es auch bei längerer Digestion von Purpureochlorid mit verd. HCl (J. p. [2] **18.** 209). Ziegelrothes, undeutlich kryst., dichroïtisches Pulver, verliert bei 100° sein H_2O (Rose) und geht dadurch in Purpureochlorid über (Jörgensen). Auch in seinen kalten wässerigen Lsgn. erfährt es allmählich dieselbe Umwandlung, rascher beim Kochen mit HCl, weniger vollständig bei Gegenwart von NH_4Cl. Bei 10,1° löst sich 1 Thl. des Salzes in 4,8 Thln. H_2O; in 1 l rauchender kalter HCl löst sich nur 1 g, in 20%iger etwas mehr mit rein rother, nicht violetter Farbe (Rose). Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt es sich nach: $3[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 = 3CoCl_2 + 3NH_4Cl + 11NH_3 + 3H_2O + N$ (Rose). Gegen HNO_3, HCl, HBr, HJ, $(NH_4)_2S$, Ferro-, Ferri-, Kobalti-, Chromicyankalium, $Na_4P_2O_7$, $(NH_4)_2C_2O_4$, Natriumquecksilberchlorid, ein Gemisch von $MgSO_4$ und H_2PtCl_6 verhält es sich so wie das Nitrat (siehe weiter unten), gegen viele andere Reagentien aber verschieden. So treten durch verd. H_2SO_4 und durch H_2SiFl_6 keine Fällungen, durch $HAuCl_4$ eine Ausscheidung von hexagonalen Tafeln ein. Auch gegen H_2PtCl_6, Na_2PtCl_6, Na_2PtBr_6 und $HgCl_2$ ist das Verhalten ein von dem des Roseonitrats verschiedenes (siehe weiter unten). MG. nach Petersen (bei Jörgensen, J. pr. [2] **41.** 435; O. **10.** 581) der oben gegebenen Formel entsprechend ber. 226, gef. 247.

Quecksilberdoppelsalze: a) $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 . HgCl_2$ entsteht durch Fällung einer stark salzsauren Lsg. von Roseochlorid mit $HgCl_2$ als

glänzender, hochrother, kryst. Niederschlag. Liefert beim Umkryst. aus heissem, mit HCl versetztem H_2O das Salz b.

b) $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 . 3HgCl_2 + H_2O$ (Jörgensen) entsteht ausser in angegebener Weise auch aus Roseochlorid oder -sulfat durch Fällung mit Natriumquecksilberchlorid (Gibbs), sowie beim freiwilligen Verdunsten der rothen Flüss., welche man bei raschem Mischen der heissen, salzsauren Lsg. vom Roseochlorid mit einer Lsg. von $HgCl_2$ erhält (Carstanjen, De connubiis u. s. w., Berlin 1861). Seideglänzende, violettrothe Prismen.

c) $Co(NH_3)_5Cl_3 . 3HgCl_2 + 6H_2O$ wurde von Carstanjen durch Verdunsten der Mutterlauge von b) und öfteres Umkryst. in rothen glas- bis diamantglänzenden, rektangulären Nadeln gewonnen.

Platindoppelsalze: a) $[Co(NH_3)_5OH_2]_2 . (PtCl_6)_3 + 6H_2O$ entsteht beim Zutropfen einer 7,4%igen Lsg. von Roseochlorid zur theoretischen Menge einer 12%igen Lsg. von Na_2PtCl_6 in Form quadratischer oder achtseitiger dünner Tafeln, welche sich im Verlaufe einer Stunde innerhalb der Flüss. in kurze, hexagonale, glänzende, rothbraune Prismen umwandeln. In der hexagonalen Form ist es identisch mit jener chamoisfarbigen Ausscheidung, welche auf Zusatz von H_2PtCl_6 zu einer nicht zu konz. Lsg. des Roseochlorids und Zumischen von Alk. entsteht. Wird mit Alk. nur vorsichtig überschichtet, so scheidet sich in Form fast weisser, seideglänzender Blättchen das quadratische Salz an der Trennungsfläche des Alk. und der wässerigen Flüss. aus. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O. In H_2O, namentlich beim Erwärmen, unschwer lösl., liefert es in wässeriger Lsg. auf Zusatz von $MgSO_4$ sofort eine Ausscheidung hexagonaler Tafeln des Roseokobaltplatinchloridsulfats (siehe unten) (Jörgensen, J. pr. [2] **31**. 55; vergl. Gibbs und Genth, Gibbs, Proc. Am. Acad. **11**. 17 und Braun).

b) $\{[Co(NH_3)_5OH_2]Cl\}_2 . (PtCl_6)_2 + H_2O$ entsteht auf Zusatz einer 20- bis 30%igen Lsg. von H_2PtCl_6 zu einer konz. Lsg. von Roseokobaltchlorid in Form kurzer, wohlausgebildeter Prismen. Verliert bei 100° leicht alles H_2O und verwandelt sich dabei in chokoladebraunes Purpureoplatinchlorid. Zerfällt mit nicht zu viel H_2O übergossen in sich lösendes Roseochlorid und hexagonales Platinsalz a, wobei das quadratische Platinsalz intermediär zu entstehen scheint (Jörgensen, J. pr. [2] **31**. 57).

c) $\{[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_2\}_2PtCl_6 + 2H_2O$ wird aus verd. Lsg. von Roseochlorid auf Zusatz von HCl, H_2PtCl_6 und Alk. in geringer Menge als ziegelrothes, glänzendes Krystallpulver — kurze, schief abgeschnittene Säulen oder rhombische Tafeln — ausgeschieden. Wird von H_2O zersetzt wie Platinsalz b (Jörgensen, J. pr. [2] **31**. 59). Bezüglich des von Gibbs beschriebenen Salzes $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 . PtCl_6 + 5H_2O$ und $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 2PtCl_6 + 12H_2O$ siehe bei Jörgensen.

Roseokobaltgoldchlorid $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_2 . AuCl_4$ wird durch Natriumgoldchlorid aus einer Roseochloridlsg. als orangerothes, kryst. Salz gefällt. In kaltem H_2O ziemlich lösl.

Gelbes Pentaminroseokobaltchlorid (γ-Modifikation), isomer mit dem rothen Chlorid, entsteht aus dem gelben Roseosulfat durch $BaCl_2$ (Gibbs) oder aus Oxykobaltaminchlorid neben Anhydroxykobaltaminchlorid durch HCl oder aus dem durch Erhitzen von Oxykobaltaminnitrat auf 110° erhaltenen Produkten durch Einwirkung von HCl (Vortmann, M. **1885**.

404). Liefert ein gelbes Platin- und Golddoppelsalz und geht durch Erhitzen mit HCl nicht in Purpureochlorid über.

Pentaminroseokobaltbromid $[Co(NH_3)_5OH_2]Br_3$, aus Roseokarbonat und HBr (?, Claudet) oder aus Bromopurpureobromid durch Erhitzen mit H_2O bei Gegenwart von wenig HBr (Jörgensen, J. pr. [2] 19. 49) oder wie das Nitrat nur mit konz. HBr statt HNO_3 erhalten (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 62). Beim Versetzen einer konz. Roseonitratlsg. mit verd. HBr wird es als hochrother Niederschlag mikroskopischer Octaeder, aus verd. Nitratlsg. allmählich als diamantglänzende, rhombische Tafeln abgeschieden. Zeigt neben den typischen Roseosalzreaktionen folgendes eigenthümliche Verhalten: mit $HAuCl_4$ entsteht ein metallglänzender, brauner Niederschlag nicht dichroïtischer, hexagonaler Tafeln; mit einer Mischung von $HAuCl_4$ und $MgSO_4$ sofort dunkelbrauner, metallglänzender Niederschlag stark dichroïtischer, rektangulärer Tafeln ($\parallel$ dunkelblauviolett, $\perp$ hellolivengelb bis farblos); mit verd. H_2SO_4 hochrothes, kryst. Bromidsulfat (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 62). Petersen (Jörgensen, J. pr. [2] 41. 435) fand nach der kryoskopischen Methode MG. obiger Formel entsprechend.

Platinbromidverbindungen a) $[Co(NH_3)_5OH_2]Br.PtBr_6 + H_2O$ fällt aus 4%iger Roseobromidlsg. durch 6%ige Lsg. von $Na_2PtBr_6.6H_2O$ in Form dunkelrother hexagonaler, nicht gut ausgebildeter Prismen, auffallend dem kryst. CrO_3 ähnlich. Löst sich in kaltem H_2O, ohne dabei zersetzt zu werden, verliert bei 100° alles H_2O und geht dabei in Purpureoplatinbromid über.

b) $[Co(NH_3)_5OH_2]_2 3PtBr_6 + 4H_2O$ entsteht nicht direkt aus Roseobromid, auch nicht durch Einwirkung von H_2O auf a, sondern nur durch Fällung einer 4%igen Lsg. des Roseochlorids mit der berechneten Menge 8%iger Lsg. von $H_2PtBr_6.6H_2O$ in kupferglänzenden, mikroskopischen, quadratischen oder achtseitigen Tafeln. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 64).

Pentaminroseokobaltjodid $[Co(NH_3)_5OH_2]J_3$ kann wie das Roseobromid dargestellt werden nur mit Anwendung konz. HJ. Oder man neutralisirt das Pentaminroseokobalthydrat oder -karbonat in so verd. Lsg. mit verd. HJ, dass das Jodid noch nicht herausfällt, filtr. vom etwa ausgeschiedenen AgJ ab und fällt mit konz. HJ. Dunkelrother Niederschlag kleiner, diamantglänzender Octaëder oder sechsseitiger Tafeln. Zeigt bei gewöhnlicher T. auch in Berührung mit starker HJ keine Neigung, in Purpureosalz überzugehen. In H_2O schwerer lösl. als das Bromid. Verhält sich gegen HBr, KJ, Ferricyankalium, $Na_2S_2O_6$, $Na_4P_2O_7$, $(NH_4)_2C_2O_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ wie das Nitrat. Verd. H_2SO_4 fällt das schon von Krok (Lund's Univ. Arsskr. 7) und Gibbs (Proc. Am. Ac. 11. 13) beschriebene Jodidsulfat $[Co(NH_3)_5OH_2]J.SO_4$; H_2SiFl_6 fällt einen rothgelben, sehr fein vertheilten, aus mikroskopischen Octaëdern und sechsseitigen Tafeln bestehenden, jodhaltigen Niederschlag; H_2PtCl_6 gibt eine braune, sich bald unter Ausscheidung von Platinjodid zersetzende Lsg.; H_2PtCl_6 mit verd. H_2SO_4 gemischt, erzeugt einen metallglänzenden, rothbraunen Niederschlag mikroskopischer sechsseitiger Tafeln, verd. Goldchlorid- mit überschüssiger Jodidlsg. Braunfärbung der Flüss. und gleichzeitig Abscheidung eines seideglänzenden, schmutziggelben, aus mikroskopischen Würfeln oder quadratischen Tafeln bestehenden Niederschlages; eine Mischung von $AuCl_3$ und verd. H_2SO_4

bewirkt die Abscheidung kleiner, schwarzer, rektangulärer, völlig undurchsichtiger Nadeln (Jörgensen, J. pr. [2] **31.** 66).

Pentaminroseokobaltsulfit $[Co(NH_3)_5OH_2]_2(SO_3)_3 + H_2O$ entsteht aus Pentaminroseokobalttrinatriumsulfit durch Lösen in NH_3-haltigem H_2O und Fällen mit Alk. oder durch Auflösen gleicher Gewichtstheile Pentaminroseokobaltchlorids und sauren schwefeligsauren Ammoniums in verd. NH_3 und Fällen mit Alk. (Vortmann und Magdeburg, B. **22.** 2636). Ein gleich zusammengesetztes Roseo-(?)Sulfit hat Gibbs erhalten: Purpureochlorid wird mit einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ gekocht und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle aus einer Lsg. von Ammoniumkarbonat umkryst. Braungelbe Krystallkörner, in kaltem H_2O schwer, in heissem unter Zersetzung lösl.

Pentaminroseokobalttrinatriumsulfit $[Co(NH_3)_5OH_2](SO_3Na)_3$ entsteht, wenn eine ammoniakalische Lsg. von Roseokobaltchlorid mit $NaHSO_3$-Lsg. gemengt und mit Alk. gefällt wird, als hellbrauner, kryst. Niederschlag (Vortmann und Magdeburg, B. **22.** 2635).

Pentaminroseokobaltkobaltisulfit $[Co(NH_3)_5OH_2](SO_3)_3\overset{III}{Co} + 3H_2O$, dessen Roseocharakter zweifelhaft ist, entsteht als bräunlichgelber, pulveriger Niederschlag durch Zusatz von wässeriger SO_2 zu länger gestandener salmiakhaltiger, ammoniakalischer Lsg. von $CoCl_2$. Ist wahrscheinlich identisch mit Künzel's schwefligsaurem Pentaminkobaltoxyd (Vortmann und Magdeburg, B. **22.** 2635). Es entsteht auch durch Einleiten von SO_2 in eine ammoniakalische Lsg. von Chloropurpureokobaltchlorid (Künzel) oder durch Auflösen von frischgefälltem Kobalthydroxyd in einer Lsg. von $(NH_2)_4SO_3$ (Geuther, A. **128.** 157) oder durch Einwirkung von SO_2 auf eine Lsg. von Künzel's Kobaltihexaminsulfit (siehe bei den Luteokobaltsalzen), in welches es sich beim Erwärmen mit NH_3 wieder verwandelt (Künzel).

Basisches Roseokobaltdithionat $Co(NH_3)_5.OH.S_2O_6.2H_2O$ entsteht, wenn 5 g Nitratopurpureokobaltnitrat mit 70 ccm verd. NH_3 gekocht und zur erkalteten, filtr. Lsg. ca. 6 g $Na_2S_2O_6 + 5H_2O$ in konz. Lsg. hinzugefügt werden. Davon werden 10 ccm weggenommen, mit einigen Tropfen Alk. versetzt und mit dem dadurch ausgeschiedenen kryst. Niederschlage zur Hauptflüss. zurückgegossen. Bei häufigem Umrühren scheidet sich die Verbindung im Verlaufe einer Stunde reichlich aus. Schön carmoisinrother Niederschlag rhomboidaler Tafeln oder monokliner Octaeder. Löst sich schwierig in H_2O mit violettrother, in ganz verd. HCl leicht mit der rothgelben Farbe des Roseochlorids; treibt aus Ammoniumsalzen NH_3 aus. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O, ohne seinen Roseosalzcharakter zu ändern. Ein ähnliches oder identisches Salz ist vielleicht der von Rammelsberg (P. A. 58. 296) als unterschwefelsaures Kobaltamin bezeichnete Körper $Co(NH_3)_5OH.S_2O_6$, welcher durch Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lsg. von Kobaltodithionat neben einem grünen Niederschlage in violettrother Lsg. erhalten wird. Aus dieser scheidet er sich in rothen, rektangulären Säulen ab, welche sich an der Luft allmählich bräunen und mit H_2O zu $(NH_4)_2S_2O_6$ und Kobalthydroxyd zerlegt werden.

Neutrales Pentaminroseokobaltsulfat scheint in drei Modifikationen zu existiren. Das schwer lösl. α-Salz, welches von Frémy entdeckt, von Braun und von Gibbs und Genth nicht wieder erhalten werden konnte und neuerdings von Jörgensen (J. pr. [2] **31.** 72) dargestellt

wurde, ist wie auch die llösl., von Braun sowie von Gibbs und Genth erhaltene llösl. β-Modifikation roth, die γ-Verbindung, von Gibbs und Genth beschrieben, orangegelb.

α-Roseokobaltsulfat $[Co(NH_3)_5OH_2]_2(SO_4)_3+3H_2O$ wurde von Frémy durch freiwillige Verdunstung einer ammoniakalischen Lsg. des sauren Sulfats (siehe unten) mit im Ganzen nur 3 Mol. H_2O, durch Gibbs und Genth durch Umkryst. des sauren Sulfats aus H_2O mit obigem H_2O-Gehalte, den auch Jörgensen vorfand, dargestellt. Jörgensen erhielt das α-Sulfat ausserdem durch genaue Neutralisation von Roseokarbonat mit verd. H_2SO_4 und Verdunsten der Flüss. neben H_2SO_4 oder Ausfällen der Verbindung mit Alk. und als Nebenprodukt bei der Darstellung des Sulfatopurpureokobaltsulfats. Rothe, quadratische Krystalle, bei 27° lösl. in 58 Thln. H_2O (Gibbs, Proc. Am. Ac. **11**. 12), bei 23° in 72,4, bei 20° in 83,5, bei 17,2° in 94,6 Thln. H_2O (Jörgensen) Verliert bei 99° 3 Mol. H_2O, ohne seinen chemischen Charakter zu ändern, bei ungefähr derselben T., jedoch im Luftstrome, 4 Mol. H_2O, wobei es sich grösstentheils in Sulfatopurpureosulfat, zu einem sehr geringen Theile in Luteokobaltsulfat und andere Produkte umwandelt. Bei 110° hinterbleibt neben Sulfatopurpureosulfat ein in H_2O wlösl. und in Alk. unlösl. blauviolettes Doppelsalz von Luteokobaltsulfat mit Tetraminkobaltsulfat: $[Co(NH_3)_4]_2(SO_4)_3 \cdot [Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 + 6H_2O$, welches, obwohl an sich als Doppelverbindung einheitlich, auf mehrfache Art in seine Komponenten zerlegt werden kann. So z. B. durch eine Mischung von 1 Vol. konz. HCl und 0,5 Vol. H_2O, welche das lufttrockene Salz momentan in ungelöst bleibendes Luteokobaltchlorid und eine blauviolette Lsg. von Chlortetraminchlorid zerlegt, welch' letzteres sich beim Stehen des Filtr. allmählich ausscheidet. Näheres hierüber wie über die sonstigen Reaktionen des α-Roseosulfats siehe bei Jörgensen. Nach Gibbs und Genth liefert das α-Roseosulfat beim Erhitzen NH_3, Purpureo- und Luteosalz und ausserdem eine lauchgrüne, kryst. Substanz, wahrscheinlich Praseosalz. Durch HNO_2 wird es in Xanthosulfat übergeführt.

β-Roseokobaltsulfat wurde von Braun bei der Oxydation von ammoniakalischem $CoSO_4$ an Stelle des α-Salzes erhalten und aus seiner wässerigen Lsg. durch Alk. gefällt. Nach Gibbs (Proc. Am. Acad. **10**. 1 und **11**. 1) wird es dem trockenen Oxydationsprodukte, welches man bei langem Stehen der ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ an der Luft erhält, durch wenig H_2O entzogen. Lösl. in 1 bis 2 Thln. H_2O. Jörgensen vermochte dieses Sulfat nicht in reiner Form zu gewinnen.

γ-Roseokobaltsulfat ist in dem rohen Roseosulfat nach langem Stehen, namentlich wenn das $CoSO_4$ etwas $CoCl_2$ enthielt, vorhanden und wird durch Waschen mit kaltem H_2O isolirt und durch Umkryst. aus schwach schwefelsäurehaltigem H_2O gereinigt. Gelbe, dem Luteosulfat gleichende Kryst., weniger lösl. als dieses. KBr fällt rothgelb, KJ orangegelb und kryst., H_2PtCl_6 und $NaAuCl_4$ gelbe Doppelsalze. Durch Umsetzung mit $Ba(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ entstehen γ-Roseonitrat und γ-Roseochlorid, welche gleichfalls gelb sind.

Roseokobaltsulfate (?) mit im Ganzen 4 Mol. H_2O haben Braun (A. **138**. 109) und Vortmann (B. **1877**. 154, 1451) aus Fuskokobaltsulfat erhalten durch längere Digestion mit NH_3, Verdunsten der Flüss.

zum Syrup, Lösen in wenig H_2O, Fällen mit Alk. und Behandlung der Fällung mit H_2O, welches beim Verdunsten das α-Sulfat auskrystallisiren lässt, und schliesslich Hinzufügen von Alk. zu der so gewonnenen Mutterlauge des α-Salzes. Es scheidet sich dabei nach Vortmann in dunkelrothen, kleinen, in H_2O llösl. Nadeln aus.

Saures Roseokobaltsulfat, nach Jörgensen $6\{[Co(NH_3)_5(OH_2)](SO_4H)_3\}[Co(NH_3)_5OH_2]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (exsikkatortrocken), wird nach Frémy durch tropfenweisen Zusatz von konz. H_2SO_4 bis zur sehr stark sauren Reaktion zu der dunkelbraunen, oxydirten, ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ sofort in Form kleiner, glänzender Prismen gefällt (A. ch. [3] **35.** 298). Ebenso erhielt es Gentele (J. pr. **69.** 137) in rhombischen, fast regulären Octaëdern. Gibbs und Genth scheinen, ohne es zu wissen, das saure Salz durch Umkryst. aus H_2O in das neutrale umgewandelt zu haben und Braun (A. **138.** 111) erhielt nach der Vorschrift von Frémy mit H_2SO_4 überhaupt keinen Niederschlag. Jörgensen bestätigt (J. pr. [2] **31.** 69) im Wesentlichen die Angaben von Frémy und gibt eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Verbindung, welche man nur dann unzersetzt isoliren kann, wenn man die letzten Reste der sauren Mutterlauge durch absoluten Alk. wegwäscht. Kleine, mikroskopische, schlecht ausgebildete, rothgelbe Octaëder. Wird durch H_2O sofort und vollständig und selbst durch 95%igen Alk. merklich in freie H_2SO_4 und neutrales Sulfat zerlegt. Nach nur kurzem Stehen neben H_2SO_4 enthält das Salz $14H_2O$.

Kroks **Roseokobaltchloridsulfat**, in analoger Weise wie das Bromidsulfat aus dem Jodidsulfat erhalten, war schon dem Aussehen nach nicht homogen. Die Existenz oder auch die Zugehörigkeit zur Roseoreihe des von Krok durch Einwirkung von $(NH_4)_2SO_4$ auf eine Lsg. von Luteokobaltchloridsulfat erhaltenen Salzes $[Co(NH_3)_5]_2.Cl.SO_4H.SO_4.[SO_4(NH_4)]_2$ ist fraglich. Durch $HgCl_2$ soll daraus $[Co(NH_3)_5]ClSO_4HgCl_2 + 3H_2O$ als ziegelrother Niederschlag entstehen.

Roseokobaltbromidsulfat $[Co(NH_3)_5OH_2]Br.SO_4$. 2 g Roseobromid, in 50 ccm kaltem H_2O gelöst, werden mit 10 ccm normaler H_2SO_4 versetzt. Grobes Krystallpulver — Quadratoctaëder — von der gewöhnlichen Farbe der Roseosalze. Bleibt bei 100° völlig unverändert (Jörgensen, J. pr. [2] **31.** 64]. Krok erhielt es durch Einwirkung von Br auf das Jodidsulfat mit denselben Eigenschaften.

Roseokobaltjodidsulfat $[Co(NH_3)_5OH_2]J.SO_4$ scheidet sich nach Krok aus dem Filtr. von der Darstellung der entsprechenden Luteoverbindung in llösl. quadratischen Octaëdern, nach Gibbs in denselben Formen beim Fällen einer Lsg. des α- oder β-Roseosulfats mit KJ aus. Liefert nach Gibbs mit $AgNO_2$ Xanthosulfat (vergl. dagegen Krok).

α-Roseokobaltsulfatgoldchlorid $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl.SO_4.AuCl_3$ scheidet sich aus der Lsg. des α-Roseochlorids auf Zusatz von $AuCl_3$ und normaler H_2SO_4 als orangerother, grosskryst. Niederschlag aus (Jörgensen, J. pr. [2] **31.** 82).

β-Roseokobaltsulfatgoldchlorid $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl.SO_4AuCl_3 + H_2O$ wurde von Gibbs aus dem lösl. Roseosulfat durch $NaAuCl_4$ als orangerother, kryst. Niederschlag, in H_2O wlösl., erhalten.

γ-Roseokobaltsulfatgoldchlorid von derselben Zusammensetzung entsteht in ähnlicher Weise aus dem γ-Roseosulfat in gelben Nadeln (Gibbs).

α-Roseokobaltsulfatplatinchlorid $\{[Co(NH_3)_5OH_2]SO_4.Cl\}_2PtCl_4$ scheidet sich sofort nach Zusatz von wenig mehr als 2 MG. H_2PtCl_6 zu einer mittelst H_2O und etwas verd. H_2SO_4 kalt bereiteten Lsg. von α-Roseosulfat in glänzenden, rothgelben, in kaltem H_2O fast unlösl., sechsseitigen Tafeln aus (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 121 und 31. 79).

β-Roseokobaltsulfatplatinchlorid $\{[Co(NH_3)_5]SO_4.Cl\}_2PtCl_4$ (?) entsteht beim Fällen des β-Roseosulfats mit Na_2PtCl_6 (Gibbs) als rother, kryst., in kaltem H_2O sehr schwer lösl. Niederschlag.

γ-Roseokobaltsulfatplatinchlorid $[Co(NH_3)_5SO_4.Cl]_2PtCl_4$ (?) ist ein selbst in heissem H_2O kaum lösl. kryst. Niederschlag (Gibbs).

Roseokobaltsulfatgoldbromid $[Co(NH_3)_5OH_2]SO_4.Br.AuBr_3$, metallglänzende, bronzebraune, stark dichroïtische Nadeln (Jörgensen).

α-Roseokobaltnitrat $[Co(NH_3)_5OH_2]NO_3$. Nitratopurpureonitrat wird in warmem NH_3 gelöst und die Lsg. unter Eiskühlung mit konz. HNO_3 in grossem Ueberschusse gefällt (Gibbs, Proc. Am. Ac. **11**. 2; Jörgensen, J. pr. [2] **31**. 50). Der Niederschlag wird mit eiskalter HNO_3 wiederholt dekantirend gewaschen, mit zweifach verd. HNO_3 aufs Filter gebracht und mit Alk. säurefrei gewaschen. Ensteht auch nach Gibbs und Genth (Research. u. s. w. 1856) durch Fällung einer oxydirten ammoniakalischen Lsg. von $Co(NO_3)_2$ mit überschüssiger, eiskalter HNO_3 oder auch beim blossen freiwilligen Verdunsten derselben, in diesem Falle neben Luteosalz, nach Krok aus Roseojodidsulfat durch HNO_3, nach Gibbs aus α-Roseochlorid und $AgNO_3$ oder α-Roseosulfat und $Ba(NO_3)_2$. Ziegelrothes, kryst. Pulver oder grössere, monokline (Gibbs und Genth) Prismen, aus konz., wässerigen Lsgn. durch verd. HNO_3 gefällt, glänzende, quadratische Tafeln mit Prismen untermischt, aus verd. Lsg. durch HNO_3 niedergeschlagen, in langen, häufig zu 4 oder 6 zusammengewachsenen Prismen (Jörgensen). Verliert schon bei 100° leicht alles H_2O und geht dadurch in Nitratopurpureonitrat über. Diese Umwandlung vollzieht sich langsam auch schon beim Aufbewahren und ist dann nach einem Jahre vollständig. Es löst sich bei 15° in etwa 20 Thln. H_2O. Wird durch verd. HNO_3 aus der wässerigen Lsg. unvollständig und unverändert, durch verd. HCl gar nicht, durch überschüssige, konz. unvollständig als Roseochlorid gefällt; geht durch konz. HCl beim Kochen in Chloropurpureochlorid über. Verhalten gegen HBr ganz analog. KJ fällt Roseojodid, H_2SO_4 in nicht zu grosser Menge Roseosulfat. Durch $KAuCl_4$ werden lange, dünne, hellgelbe Nadeln (unvollständig), durch H_2PtCl_6 ein ziegelrother, kryst. Niederschlag abgeschieden. H_2SiFl_6 erzeugt eine fast vollständige Fällung octaëdrischer Krystalle. Ferricyankalium fällt sofort Roseokobaltferricyanid. Ferrocyankalium erzeugt alkalische Reaktion (von NH_3) und einen grünlichen, allmählich braun werdenden Niederschlag (eines Kobaltoferricyanids?); anscheinend wirkt das Roseonitrat auf Ferrocyankalium oxydirend. $(NH_4)_2S$ scheidet Schwefelkobalt aus. Na_2HgCl_4 fällt blassrothe, seideglänzende Blättchen, $HgCl_2$ gar nicht. $Na_2S_2O_6$ und Na_2HPO_4 fällen nicht, $MgSO_4$ nach längerem Stehen und nicht zu grosser Verdünnung Roseosulfat, nach Zusatz von H_2PtCl_6

Roseosulfatplatinchlorid. K_2CrO_4 gibt einen braungelben, voluminösen Niederschlag garbenförmig vereinigter, braungelber, feiner Nadeln, $K_2Cr_2O_7$ erst nach einigen Augenblicken einen ziegelbraunen, sehr feinkryst. Niederschlag. $Na_4P_2O_7$ liefert eine blassrothe Fällung, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst, um nach kurzem Stehen, namentlich beim Umrühren, in Form hexagonaler Tafeln des Natriumroseokobaltpyrophosphats wieder herauszufallen. Ammoniumoxalat erzeugt beim Umschütteln sehr rasch einen rothen, kryst. Niederschlag von mikroskopischen, vierstrahligen Sternen, die aus rektangulären Prismen zusammengewachsen zu sein scheinen; die Fällung ist nach kurzem Stehen eine vollständige (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 50 und 23. 233).

Saures Roseokobaltnitrat $[Co(NH_3)_5OH_2](NO_3)_3.HNO_3$ von der Farbe der α-Roseosalze wird durch sehr viel konz. HNO_3 aus einer Lsg. von α-Roseonitrat gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] 44. 66).

β-Roseokobaltnitrat entsteht aus dem β-Chlorid und $AgNO_3$ und ist nur in Lsg. bekannt (Gibbs).

γ-Roseokobaltnitrat, gelbe, in heissem H_2O llösl. Kryst., entsteht aus dem γ-Sulfat und $Ba(NO)_3)_2$ (Gibbs).

α-Roseokobaltnitratplatinchlorid $[Co(NH_3)_5OH_2]NO_3Cl_2.PtCl_4+H_2O$ entsteht durch Fällung einer Lsg. von α-Roseonitrat mit H_2PtCl_6 (Krok, Jörgensen, J. pr. [2] 31. 52) oder indem man Nitratopurpureonitrat mit der 50fachen Menge H_2O und einigen Kubikcentimetern verd. HNO_3 einige Minuten kocht, nach 24 Stunden von der geringen Menge ausgeschiedenen Nitratonitrats filtr. und dann mit H_2PtCl_6 versetzt (Jörgensen). Kryst., bräunlichrother Niederschlag (Jörgensen), gelbrothe Kryst. (Krok). Braun, der das Salz nach der zweiten Methode dargestellt hat, hat den Gehalt desselben an NO_3 vollständig übersehen und daher aus seinen Analysen die falsche und schon an sich unwahrscheinliche Formel $3Co_2(NH_3)_{10}Cl_6.4PtCl_4.4H_2O$ berechnet (Unters. u. s. w. Göttingen 1862. 14). Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O leicht, 1 Mol. schwer und ist dann in Nitratopurpureoplatinchlorid umgewandelt.

Roseokobaltnitratsulfat $[Co(NH_3)_5]NO_3.SO_4$ wird aus α-Roseonitratlsg. durch mehr als die berechnete Menge verd. H_2SO_4 annähernd vollständig als rother, kryst., dem Roseosulfat gleichsehender Niederschlag gefällt, oder es werden 5 g Roseosulfat in 50 ccm normaler HNO_3 und 10 ccm H_2O in der Wärme gelöst und so beim Erkalten das Nitratsulfat in diamantglänzenden, mikroskopischen, hochrothen Octaëdern erhalten. Bleibt bei 100° unverändert (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 51).

Roseokobaltorthophosphate. *Basisches Orthophosphat* $[Co(NH_3)_5OH_2].OH.PO_4H+H_2O$ entsteht, wenn man 5 g Nitratopurpureonitrat durch Lösen in 50 ccm H_2O und 50 ccm verd. NH_3 in der Wärme in basisches Roseonitrat überführt und nach dem Erkalten eine Lsg. von Dinatriumphosphat hinzufügt. In dem Masse als das NH_3 verdunstet, scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden das Salz allmählich in centimeterlangen, gerade abgeschnittenen, dunkelrothen Prismen ab. In H_2O unlösl., verliert neben H_2SO_4 sehr langsam, rascher bei 100° 2 Mol. H_2O, treibt wie das basische Dithionat aus Salmiaklsg. NH_3 aus und zeigt, in sehr verd. HCl gelöst, die typischen Roseosalzreaktionen. Diese beiden basischen Roseosalze gehen durch Verlust ihres Konstitutionswassers ohne

Zweifel in basische Purpureosalze über, von denen man annehmen muss, dass sie sich mit H_2O momentan zu den ursprünglichen Roseoverbindungen umzuwandeln vermögen (Näheres im Original, Jörgensen, J. pr. [2] 31. 83).

2|3 *gesättigtes Orthophosphat* $[Co(NH_3)_5OH_2]_2(PO_3H)_3 + 4H_2O$ fällt aus einer Lsg. von Roseokobaltkarbonat auf Zusatz der berechneten Menge von 10%iger H_3PO_4 nach Abfiltriren von der anfangs auftretenden, öligen Trübung bei mehrtägigem Stehen an kühlem Orte als grosskryst. Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskope sehr denen des entsprechenden Luteosalzes gleichen, während seine Farbe die des α-Roseokobaltsulfats ist. Verliert bei 100° rasch 5 Mol. H_2O und wird blauviolett, von da ab sehr langsam das letzte Mol. und damit seinen Roseosalzcharakter. Sehr schwer lösl. in kaltem, etwas leichter in heissem H_2O, unter welchem das Ungelöste zu einer klebrigen, röthlichbraunen, beim Erkalten hellroth und spröde werdenden Masse schmilzt, ähnlich wie das analoge Luteosalz. Die Lsg. des Salzes in verd. HCl zeigt die typischen Reaktionen der Roseosalze (Jörgensen).

Roseokobaltpyrophosphat $[Co(NH_3)_5OH_2]_4(P_2O_7)_3 + 12H_2O$ wurde von Jörgensen (J. pr. [2] 23. 252 und 31. 88) durch Fällung von α-Roseosulfat mit Natriumpyrophosphat in berechneter Menge in Form reinrosenrother Nadeln, von Porumbaru (C. r. 91. 934 und 93. 242) durch Behandlung des unten folgenden Na-haltigen, von ihm aber für frei von Na angesehenen und falsch analysirten Pyrophosphats mit lauwarmem H_2O erhalten. Verliert neben H_2SO_4 6 Mol. H_2O.

Natriumroseokobaltpyrophosphat $\{[Co(NH_4)_5OH_2]P_2O_7Na\}_2 + 23H_2O$ entsteht durch Zusatz von $Na_4P_2O_7$ zur Lsg. eines Roseokobaltsalzes, bis der anfänglich entstandene Niederschlag des normalen Pyrophosphats sich wieder gelöst hat, worauf es sich bald wieder in Form hexagonaler, glänzender Tafeln abscheidet. Porumbaru erhielt das Salz in Prismen, indem er Chloropurpureochlorid in warmem NH_3 bei Gegenwart von NH_4Cl löste und überschüssiges $Na_4P_2O_7$ hinzufügte. Er gab ihm zuerst die Formel $Co_2(NH_3)_{10}(P_2O_7)_2 + 26H_2O$, später $Co_2(NH_3)_{10}(P_2O_7H)_2 + 26H_2O$, deren Unrichtigkeit Jörgensen erwies (J. pr. [2] 23. 252 und 31. 86). Dasselbe Salz war schon früher von Braun (Unters. über ammoniak. Kobaltverb. 26) aus Purpureochlorid, dann von Gibbs (Proc. Am. 11. 6) aus diesem und auch aus Nitratonitrat mittelst Natriumpyrophosphat, sowie durch Einwirkung der Luft auf eine ammoniakalische Lsg. von Kobaltopyrophosphat — wohl Kobaltonatriumpyrophosphat — dargestellt und für ein Purpureosalz der abnormen Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_{10}P_4O_{13}$ angesehen worden (vergl. Jörgensen, J. pr. [2] 23. 252). Braun und Gibbs hatten vermuthlich die Purpureokobaltsalze, von welchen sie ausgingen, ohne es zu wissen, durch Erhitzen in schwachsauren Lsgn. in Roseosalze umgewandelt, bevor sie $Na_4P_2O_7$ dazu brachten. Das Salz löst sich in verd. HCl mit der Farbe der Roseosalze und liefert dann, bei guter Kühlung mit starker HCl versetzt, Roseokobaltchlorid und zeigt auch sonst alle typischen Roseoreaktionen.

Roseokobaltkarbonat wird in wässeriger Lsg. durch Zusammenreiben von 5 g Purpureokobaltchlorid mit der aus 20 g $AgNO_3$ er-

haltenen Menge reinen Ag_2CO_3 und H_2O, 48stündiges Stehen im Dunkeln und Filtr. erhalten. Entsteht auch durch Einwirkung von CO_2 auf die Lsg. von Roseokobalthydroxyd. Rothe Flüss. von stark alkalischer Reaktion, hinterlässt im Exsiccator ein Gummi (Jörgensen, J. pr. [2] **18**. 209 und **19**. 49; Claudet, Phil. Mag. [4] **2**. 253). Nach Genth (A. **80**. 275) existirt auch ein saures Karbonat.

Neutrales Roseokobaltoxalat $[Co(NH_3)_5OH_2]_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ wird aus Lsgn. von Roseosalzen durch $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt (siehe III. S. 445). Aus NH_3-haltigem H_2O umkryst., kirschrothe, dichroïtische, rhombische Prismen, fast unlösl. in H_2O (Gibbs und Genth, Research. u. s. w., Jörgensen, J. pr. [2] **31**. 89).

Saures Roseokobaltoxalat (?) $[Co(NH_3)_5]_2(C_2O_4)_3 . 4C_2O_4H_2$ ensteht beim Kochen des neutralen Oxalats mit überschüssiger Oxalsäure (Gibbs und Genth). Ist vielleicht ein Purpureosalz.

Roseokobaltoxalatplatinchlorid $[Co(NH_3)_5C_2O_4 . Cl]_2PtCl_4$ (?), rother Niederschlag, aus heissem H_2O umkryst., kleine, hellrothe Nadeln, entsteht aus dem neutralen Oxalat und Na_2PtCl_6 (Gibbs und Genth).

Roseokobaltsulfatoxalate. a) *Saures* $[Co(NH_3)_5OH_2]_2(SO_4)_2(C_2O_4) . C_2O_4H_2$ (?), ziegelrothe Krystallnadeln (Gibbs und Genth), entsteht aus Roseosulfatlsg. beim Abdampfen mit überschüssiger Oxalsäure (Gibbs und Genth); ist vielleicht ein Purpureosalz. b) *Basisches* $[Co(NH_3)_5]_2(OH)_2 . SO_4 . C_2O_4 + 6H_2O$ entsteht aus a) beim Neutralisiren mit NH_3 in rothen Prismen. In H_2O weniger lösl. als a) (Gibbs und Genth).

Roseokobaltkobalticyanid $[Co(NH_3)_5OH_2]Co(CN)_6$ entsteht in saurer Roseokobaltchloridlsg. durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Kobalticyankalium in schönen, rothen Krystallen. In kaltem H_2O fast unlösl. (Jörgensen, J. pr. [2] **31**. 89). Gibbs und Genth, Braun und auch Christensen (J. pr. [2] **30**. 30) nahmen in der Verbindung irrthümlich 3 Mol. H_2O an.

Roseokobaltdichromat $[Co(NH_3)_5OH_2]_2Cr_2O_7 + 3H_2O$ entsteht nach Gibbs durch Fällung einer Roseonitratlsg. mit $K_2Cr_2O_7$ oder auch durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltnitratlsg. mit $K_2Cr_2O_7$. Kryst. aus schwachessigsaurer Lsg. in bronzeglänzenden, orangerothen Schuppen.

Hexamin- oder Luteokobaltverbindungen.

Die Luteokobaltsalze $[Co(NH_3)_6]X_3$ können als Roseokobaltsalze betrachtet werden, deren konstitutives OH_2 durch NH_3 ersetzt ist. Dementsprechend zeigen sich in beiden Reihen weitgehende Analogien, die sich nicht bloss auf die Zusammensetzung, sondern auch vielfach auf Löslichkeits- und krystallographische Verhältnisse, den Glanz, die Bildungsweisen und Metamorphosen erstrecken. Diese Analogien gehen so weit, dass oft aus der Existenz einer Luteo- auf die der entsprechenden Roseoverbindung geschlossen werden konnte, dass sich gewisse für die eine Reihe typische Reaktionen, welche auf der Bildung von eigenthümlichen Doppelverbindungen beruhen, auch bei der anderen Reihe wiederfinden und unter nur wenig veränderten Bedingungen in beiden Reihen auftreten, dass die Halogenverbindungen der Luteo- gerade so wie der Roseoreihe auf Zusatz von $AgNO_3$ alles Halogen bereits in der Kälte

fallen lassen, dass sehr viele sowohl Luteo- wie Roseosalze durch Säuren unter vollständiger Doppelzersetzung gefällt werden im Gegensatze zu den Purpureoverbindungen, dass Luteo- wie Purpureosulfate geneigt sind, Doppelsalze zu bilden, in welchen $1SO_4$ durch $2NO_3$, 2Cl, 2Br, 2J, $1PtCl_6$, $2AuCl_4$, $2AuBr_4$ ersetzt sind, dass in den Nitraten beider Reihen durch Einwirkung von H_2PtCl_6 $2NO_3$ durch $PtCl_6$ substituirt werden, das Luteo- wie Roseochlorid in stark salzsauren Lsgn. Doppelsalze mit $HgCl_2$ bilden, welche beim Umkrystallisiren aus mit HCl angesäuertem H_2O zu Luteo- und Roseochlorid einerseits, welche gelöst bleiben, und Doppelsalzen mit $3HgCl_2$ zersetzt werden, welche sich fast vollständig abscheiden u. s. w. Nur in der Farbe unterscheiden sie sich, welche bei den Luteoverbindungen gelb ist, und im Verhalten gegen NH_3. Während die Roseosalze von wässerigem NH_3 durchweg unter Bildung basischer Roseoverbindungen $[Co(NH_3)_5OH_2](OH)X_2$ gelöst werden, sind die Luteoverbindungen in NH_3 sogar schwerer lösl. wie in reinem H_2O.

Die Luteosalze entstehen durch Einwirkung von Luft auf die verdünnten, ammoniakalischen Lsgn. von Kobaltosalzen, namentlich bei Gegenwart von viel NH_4Cl (Gibbs und Genth, Research. u. s. w.), durch Einwirkung schwacher Säuren auf die Fuskokobaltsalze (Frémy, A. ch. [3] **35**. 257) oder von wenig H_2O auf die Oxykobaltamine (Frémy) durch Einwirkung von NH_3 auf Roseo- und Purpureosalze (Frémy, Geuther, Lehrb. Jena **1870**. 442) namentlich in geschlossenen Gefässen. Durch Einwirkung von J auf ammoniakalische Lsgn. von Kobaltosalzen CoX_2 entstehen ziemlich glatt gleiche Mengen von wlösl. Luteoverbindungen $[Co(NH_3)_6]X_2J$ und leichter lösl. Roseoverbindungen $[Co(NH_3)_5OH_2]X_2J$, von welchen die ersteren als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Luteoverbindungen verwendet werden können (Bildungsgleichung Bd. III. S. 441). Näheres über Darstellung von Luteoverbindungen bei den einzelnen Salzen.

Die Luteokobaltsalze sind fast immer gut krystallisirbar, gelb bis bronzefarben, zersetzen sich beim Kochen in neutraler oder in alkalischer Lsg., weniger leicht in saurer und verwittern meist an der Luft. Aus ihren gelben oder braungelben, wässerigen Lsgn. werden sie durch verd. Säuren kryst. gefällt, Alkalilaugen entwickeln beim Kochen NH_3, $(NH_4)_2S$ fällt Schwefelkobalt. Beim Erhitzen der trockenen Salze entweicht NH_3 und hinterbleibt neben Co_2O_3 ein Kobaltosalz. KJ, H_2PtCl_6 und Ferrocyankalium erzeugen in den Luteosalzlsgn. gelbe Fällungen. Andere typische Reaktionen weiter unten.

Luteokobalthydroxyd wird in Form einer gelben Lsg. aus dem Luteokobaltsulfat durch $Ba(OH)_2$ erhalten. Zieht an der Luft CO_2 an und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von NH_3 (Gibbs und Genth, Research. u. s. w.).

Luteokobaltchlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ scheidet sich beim Verdunsten einer verd., ammoniakalischen Lsg. von $CoCl_2$ an der Luft mitunter in grossen Octaëdern aus (Frémy) und entsteht immer neben Roseo- und Purpureochlorid durch Einwirkung von Luft auf eine solche Lsg. (Genth, A. **80**. 275; Mills, Phil. Mag. [4] **35**. 245). Aus Fuskokobaltchlorid entsteht es bei Einwirkung verd. HCl (Frémy) oder neben viel Purpureochlorid (Braun, A. **142**. 50) bei Einwirkung konz. HCl (Schiff, A. **123**. 1 und 53) und ist daher nach Genth im stark

salzsauren Filtr. von der Darstellung des Purpureochlorids enthalten. Gibbs und Genth erhielten es auch bei längerer Einwirkung von starkem NH_3 auf Kobalthydroxyd und nachheriges Erhitzen mit HCl, Mills durch Erhitzen von Kobalthydroxyd oder -Hydroxydulhydroxyd mit viel NH_4Cl und starkem NH_3 in zugeschmolzenen Glasröhren auf 70°, Schiff durch Erhitzen eines Gemenges von Xanthokobaltnitrat und NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ mit konz. HCl und Frémy in geringer Menge durch Erhitzen von Purpureochlorid. Gibbs und Genth empfehlen zur Darstellung des Luteochlorids ein Gemenge von $CoSO_4$ und $CoCl_2$ in ammoniakalischer Lsg. an der Luft zu oxydiren, durch Zusatz von HCl im Ueberschusse und Alk. das schwerer lösl. und daher leichter zu reinigende Luteochloridsulfat zu fällen und dieses durch Umsetzung mit $BaCl_2$ und wiederholtes Umkryst. des Produktes in reines Luteochlorid überzuführen. Geht man nur von ammoniakalischer Lsg. von $CoCl_2$ aus, so setzt man vor der Einwirkung der Luft nach Rose zweckmässig viel NH_4Cl zu, welches das Luteosalz ausfällt, sowie es entsteht, und so vor weiteren Veränderungen schützt (Rose, Unters. u. s. w. Heidelberg 1871). Braun (A. **142**. 150) erzielt eine gute Ausbeute an Luteochlorid, indem er eine Lsg. von $CoCl_2$ mit viel festem NH_4Cl und mit starkem NH_3 versetzt, umschüttelt und in die braune Flüss. reichlich PbO_2, bei verdünnteren Lsgn. MnO_2, einträgt, eine halbe Stunde kocht und das rothgelbe Filtr. mit HCl übersättigt. Mills (Phil. Mag. [4] 35. 245) erh. ein Gemenge von gleichen Theilen $CoCl_2$, NH_4Cl und $KMnO_4$ mit dem sechsfachen Gewichte starken NH_3 im geschlossenen Gefässe auf 70°, filtr., löst die mit dem Kobalthydroxyd und Mangandioxydhydrat gleichzeitig abgeschiedene kryst. Substanz in heissem, mit HCl angesäuertem H_2O und giesst diese Lsg. sammt dem ersten Filtr. in überschüssige HCl. Das nach zwei Tagen abgeschiedene Produkt wird mit HCl und schliesslich mit Alk. gewaschen. Nach Jörgensen erhält man die Verbindung am leichtesten aus dem Luteokobaltnitrat durch wiederholtes Abdampfen mit konz. HCl auf dem Wasserbade und Umkryst. aus HCl-haltigem H_2O (J. pr. [2] 35. 422).

Es bildet weinrothe oder bräunlich orangerothe, monokline, orthoklasähnliche Krystalle vom SG. 1,7016 bei 20°; lösl. bei 10,5° in 17,09, bei 11,4° in 16,81, bei 12° in 16,48 Thln. H_2O (Rose). Das trockene Salz ist noch bei 130° beständig. Im feuchten Zustande wird es in der Hitze blau, beim Erkalten wieder gelb. Mit H_2O kurze Zeit erh., löst es sich ohne weitgehende Zersetzung reichlich, scheidet jedoch bei längerem Kochen unter Entwickelung von NH_3 Kobalthydroxyd ab. Mit HCl kann es tagelang selbst auf 100° im geschlossenen Rohre erh. werden, ohne sich zu verändern. Aus seinen wässerigen Lsgn. wird es durch HCl, H_2SO_4, HNO_3 und durch Alk. gefällt, ist jedoch selbst in rauchender HCl nicht ganz unlösl. Durch Kochen mit H_2SO_4 wird HCl, jedoch nur schwierig vollständig, ausgetrieben. NH_4Cl scheidet beim Kochen träge, Alkalien rascher Kobalthydroxyd aus. Verhält sich in Lsg. gegen einige Reagentien analog dem Nitrate, zeigt aber ein eigenthümliches Verhalten gegen $HgCl_2$, H_2AuCl_4, H_2PtCl_6 (siehe weiter unten), ferner gegen H_2SiFl_6, welches einen orangegelben, seideglänzenden Niederschlag feiner Nadeln, verd. H_2SO_4, welche glänzende Nadeln oder mikroskopische, rektanguläre Tafeln, gegen K_2CrO_4.

welches deutliche Nadeln, gegen $Na_2S_2O_6$, welches einen chamoisfarbigen Niederschlag farrenkrautähnlicher Krystallaggregate, im Ueberschusse des Fällungsmittels weit schwerer lösl. als der mit Luteonitrat hervorgebrachte, erzeugt. Jodjodkalium bewirkt keine Fällung. Petersen (Jörgensen, J. pr. [2] **41.** 435; O. **10.** 581) fand MG. mittelst der kryoskopischen Methode 199 bis 249, berechnet 267,5.

Luteokobaltzinnchlorür $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3\}_2(SnCl_2)_3 + 10H_2O$, goldglänzende Blättchen, welche beim Trocknen auf Papier körnig werden. Zinnchlorürchlorammonium fällt dunkel braungelbe Blätter eines Doppelsalzes mit 8 Mol. H_2O (Braun, A. **125.** 126).

Luteokobaltquecksilberchlorid. a) $Co(NH_3)_6Cl_3.HgCl_2$ wird als orangerother, kryst. Niederschlag aus lauwarmer, stark salzsaurer Lsg. von Luteochlorid durch die zureichende Menge $HgCl_2$ gefällt. Zerfällt beim Umkryst. aus heissem, schwach salzsaurem H_2O in Luteochlorid und Salz b).

b) $[Co(NH_3)_6]Cl_3.3HgCl_2 + H_2O$ bildet sich auf Zusatz der zureichenden Menge siedender Lsg. $HgCl_2$ zu einer siedenden, schwach salzsauren Lsg. von Luteochlorid nach dem Erkalten in Form langer, ledergelber, vier- und sechsseitiger Nadeln. In kaltem H_2O sehr schwer lösl. Beim Auflösen in siedendem, salzsaurem H_2O und Zufügen eines gleichen Vol. halbverd. HCl zerfällt das Salz in $HgCl_2$ und die Verbindung a). Die von Carstanjen (De connubiis quibusdam novis ammoniacokobalticis. Berlin 1861) beschriebenen Doppelsalze $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3.2HgCl_2\}_2 + H_2O$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3.2HgCl_2 + 2H_2O$ sind aller Wahrscheinlichkeit nach Gemische von a) und b) (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 428). Ein Doppelsalz $[Co(NH_3)_6]Cl_3.3HgCl_2$ soll nach Krok aus Luteochlorojodat als gelber Niederschlag und eine Verbindung $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3.(HgCl_2)_2\} + 3H_2O$ durch Umsetzung der Quecksilberchloridverbindung des Luteochloridsulfats mit $BaCl_2$ in Form langer, gelber, in H_2O lösl. Nadeln entstehen (Acta Univ. Lund 1870).

Luteokobaltgoldchlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3.AuCl_3$, gelber, körniger, wlösl. Niederschlag (Gibbs und Genth).

Luteokobaltplatinchlorid. a) $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3\}_2(PtCl_4)_3 + 6H_2O$, von Rogojski (A. ch. [3] **41.** 445) mit $3H_2O$ beschrieben, dann von Gibbs und Genth richtig analysirt. Es entsteht freiwillig nach Jörgensen (J. pr. [2] **35.** 422) aus einem labilen Salze unbekannter Zusammensetzung, welches sich beim Versetzen einer heissen, verd., neutralen Lsg. von Luteochlorid mit überschüssigem Natriumplatinchlorid in diamantglänzenden, oft irisirenden, quadratischen oder achtseitigen Tafeln ausscheidet, bei 24- bis 48stündigem Verweilen desselben in der Reaktionsflüss. Es bildet gelbbraune, mikroskopische, kurze, sechsseitige Prismen, mit einem spitzen Rhomboëder kombinirt. Entsteht auch aus dem Salze b) beim Waschen mit H_2O, indem Luteochlorid in Lsg. geht, und ebenso aus der Verbindung c). Beim Umkryst. aus saurem H_2O verwandelt sich das Platinsalz a) unter Verlust von $PtCl_4$ in das Salz b). Verliert bei 100° rasch 1 Mol. H_2O, langsamer die nächsten 2 Mol., dann aber nichts mehr und wird hierbei fast schwarz ohne eine tiefergehende Zersetzung zu erleiden.

b) $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3.PtCl_4\}_2 + H_2O$ (bei 100° getrocknet) entsteht aus Luteokobaltchlorid in schwach salzsaurer Lsg. durch H_2PtCl_6 in

gelinder Wärme. Glänzende Nadeln. In der Kälte entsteht das vorhin erwähnte labile tetragonale Salz, welches unter diesen Umständen rasch in b) übergeht. Wenn durch Umkryst. von a) aus HCl-haltigem H_2O entstanden, bildet es lederbraune, sechs- und achtseitige, oft hohle und gestreifte Prismen, auf welche auch sonst genau Dana's krystallographische Beschreibung des von Gibbs und Genth dargestellten Salzes $Co_2(NH_3)_{12}(PtCl_6)_3 + 21 H_2O$ stimmt. Dieses Salz ist nach Jörgensen (J. pr. [2] 35. 426) mit b) identisch und dürfte von Gibbs und Genth nicht richtig analysirt worden sein.

c) $\}[Co(NH_3)_6]Cl_3\{_2PtCl_4 + 2H_2O$ entsteht, wenn b) mit halbverd. HCl einige Zeit in Berührung bleibt, indem $PtCl_4$ in Lsg. geht. Kurze Prismen oder rhombische Tafeln. Verliert bei 100° 1, bei 110° das 2. Mol. H_2O. Gibt bei Behandlung mit kaltem H_2O erst lange Nadeln von b), dann bei weiterer Einwirkung das Salz a).

Luteokobaltbromid $[Co(NH_3)_6]Br_3$, von Gibbs und Genth durch Fällung von Luteochlorid mit KBr und von Jörgensen (J. pr. [2] 35. 430) durch Uebersättigen einer Luteokobalthydroxydlsg. mit HBr als dunkelgelber Niederschlag erhalten. Beim Umkryst. aus heissem H_2O werden weingelbe Krystalle (Gibbs und Genth), beim Verdünnen der kaltgesättigten Lsg. des Bromids mit vierfach verd. HBr diamantglänzende, rhombische Tafeln (Jörgensen) erhalten. Dieselben Reaktionen, welche bei Roseokobaltnitrat und -bromid ähnlich verlaufen, sind auch bei Luteobromid und -nitrat ähnlich. Dem Luteobromid eigenthümlich sind: die Fällung von Bromidsulfat durch verd. H_2SO_4, eines eigenthümlichen Doppelsalzes durch H_2PtBr_6, eines prachtvoll glänzenden, dunkelbraunen Niederschlages von Rhomboëdern oder schief rhombischen Prismen durch $HAuBr_4$ und eines ähnlichen durch $HAuCl_4$, von braunen, metallglänzenden, rektangulären, stark dichroïtischen Tafeln durch eine Mischung von verd. H_2SO_4 und $HAuCl_4$, eine spärliche Ausscheidung rektangulärer Tafeln, schwerlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels durch $Na_2S_2O_6$, milchige Trübung, nach dem Absetzen chamoisfarbiger Niederschlag sehr kleiner, mikroskopischer Octaëder durch H_2SiFl_6 (Jörgensen).

Luteokobaltplatinbromid $[Co(NH_3)_6]Br_3.PtBr_4 + H_2O$, aus konz. Lsg. mit Na_2PtBr_6 gefällt; zinnoberrother, kryst. Niederschlag, aus sehr verd. Lsg. kupferglänzende, vier- und achtseitige Tafeln, aus HBr-haltigem, heissem H_2O umkryst. lange Nadeln vom Aussehen des CrO_3. Die quadratischen Tafeln gehen unter der Flüss. bald in das nadelförmige Salz über (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 431).

Luteokobaltjodid $[Co(NH_3)_6]J_3$ wird rein nur durch Neutralisiren oder Uebersättigen von Luteokobalthydroxyd mit verd. HJ erhalten (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 433). Das durch Fällung von Luteonitrat durch KJ als dunkelorangefarbiger, kryst. Niederschlag erhaltene Salz ist annähernd $[Co(NH_3)_6]J_2.NO_3$ und selbst nach Behandlung mit starker HJ noch immer NO_3-haltig (Jörgensen). Frémy sowie Gibbs und Genth beschreiben ein aus Luteosalzlsgn. durch Fällung mit KJ erhaltenes Luteojodid als hellgelben, in kaltem H_2O unlösl., in heissem ziemlich lösl. Niederschlag. Sie konnten das Salz durch freiwillige Verdunstung seiner Lsg. in grösseren, dem Luteochlorid gleichenden Kryst. erhalten. Die Lsg. des Jodids zeigt ausser den typischen

Luteosalzreaktionen noch folgendes eigenthümliche Verhalten: durch verd. H_2SO_4 entsteht sofort Luteojodidsulfat, durch H_2SiFl_6 ein chamoisfarbiger, äusserst feinkörniger Niederschlag, mit H_2PtCl_6 eine braune Flüss., welche bald einen schwarzen Niederschlag, später Pt als Spiegel abscheidet, mit einer Mischung von H_2PtCl_6 und verd. H_2SO_4 ein metallglänzender, chokoladebrauner Niederschlag sechsseitiger Tafeln, mit einer Mischung von verd. H_2SO_4 und $HAuCl_4$, ein schmutziggelber, glänzender Niederschlag hexagonaler Tafeln, mit $HgCl_2$ rothes HgJ_2, im Ueberschusse des Luteojodids lösl.

Luteokobaltchloridjodat $\{[Co(NH_3)_6]Cl_2\}_2J_4O_{11} + H_2O$ erhielt Krok durch Einleiten von Cl in eine Lsg. des Luteojodidsulfats, bis die rothe Farbe in Hellgelb umgeschlagen war, und Verdunsten in hellgelben, sehr langen, dünnen Nadeln, lösl. in heissem H_2O. Mit Säuren gekocht, scheidet es Jodsäure ab, gibt Niederschläge mit H_2SiFl_6, $HgCl_2$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$. Von H_2PtCl_6, $(NH_4)_2C_2O_4$ und Na_2HPO_4 wird es nicht gefällt.

Luteokobaltchloridsulfit $[Co(NH_3)_6].SO_3.Cl + 3H_2O$ erhält man durch Lösen von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in mässig erh., verd. NH_3, Einleiten von SO_2 und zwölfstündiges Stehen in gelben Kryst. Oder man löst 1 Thl. Luteochlorid in einer Lsg. von 3 Thln. $(NH_4)_2SO_3$ und kocht; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in kleinen, gelben Nadeln aus (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2636).

Tetraminkobaltluteokobaltsulfit $[Co(NH_4)](SO_3)_3[Co(NH_3)_6] + 4H_2O$ entsteht aus der Lsg. des Vortmann'schen Tetraminkobalttriammoniumsulfits auf Zusatz von Luteokobaltchlorid als röthlichgelber, pulveriger Niederschlag. Isomer — wenn man vom H_2O absieht — mit Pentaminkobaltsulfit (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2634).

Luteokobaltsulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 + 5H_2O$. Gibbs und Genth oxydiren eine ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$ und $CoSO_4$ einige Tage an der Luft, extrahiren die gelbe, kryst. Ausscheidung von Luteochlorid und -sulfat, entchloren die Lsg. mittelst Ag_2SO_4 und dampfen nach Zusatz von etwas H_2SO_4 zur Kryst. ab. Oder sie erh. Roseosulfat auf den S. des Pb, lösen den Rückstand in H_2O, fällen durch HCl ein Gemenge von Luteochlorid und -sulfat, welches wie oben weiter behandelt wird. Nach Gentele (J. pr. 69. 129) bildet es sich beim Verdunsten der durch Luft oxydirten, ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ und nach Frémy beim freiwilligen Verdunsten der mit H_2O verd. Lsg. des Oxykobaltaminsulfats, sowie beim Kochen von Roseokobaltsulfat mit NH_3. Jörgensen stellt das Salz (J. pr. [2] 35. 434) durch Neutralisiren des Luteohydroxyds mit H_2SO_4 und Abdampfen bis zur Kryst. dar. Frémy und Genth (A. 80. 275) hatten in der Verbindung nur $4H_2O$ vorgefunden. Nach Jörgensen sowie Gibbs und Genth verliert es neben H_2SO_4 oder bei 100^0 4 von seinen 5 Mol. H_2O. Es bildet weingelbe, rhombische, dichroïtische Krystalle von zweierlei Formen (siehe Dana bei Gibbs und Genth), löst sich in kaltem H_2O schwer, leichter in heissem, wird durch H_2O in der Wärme nur wenig zersetzt, wohl aber durch H_2SO_4. Trocken erh. liefert es je nach Umständen Purpureosulfat oder $(NH_4)_2SO_4$, $CoSO_4$ und unverändertes Salz (Gibbs und Genth). Die kaltges. Lsg. zeigt die typischen Reaktionen der Luteokobaltreihe und gibt ausserdem mit KJ sofort orangerothe,

kleine Octaëder des Jodidsulfats, mit H_2PtCl_6 gelbes Sulfatplatinchlorid, mit H_2SiFl_6 seideglänzende, flache, gelbe Nadeln, mit $HAuBr_4$ einen glänzenden, braunen Niederschlag von kreuzweise verwachsenen, stark dichroïtischen Nadeln des Sulfatgoldbromids, mit $HAuCl_4$ beim Stehen orangegelbe, dicke, kreuzweise, verwachsene Prismen des Sulfatgoldbromids, mit $K_2Cr_2O_7$ einen orangelben, kryst. Niederschlag unregelmässiger Nadeln und Tafeln, mit K_2CrO_4 keine Fällung.

Luteokobaltthalliumsulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.Tl_2O(SO_4)_2 + 5H_2O$, gelbe, talkähnliche, seideglänzende Schuppen; scheidet mit reinem, nicht mit H_2SO_4 enthaltendem H_2O $Tl(OH)_3$ ab (Gibbs, Proc. Am. Ac. **10**. 1; **11**. 1; Fehling, N. Handw. 3. 1021).

Luteokobaltlanthansulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.3LaSO_4 + H_2O$,

Luteokobaltcerosulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.3CeSO_4 + H_2O$,

Luteokobaltcerocerisulfat $[Co(NH_3)_6](SO_4)_3.Ce_2(SO_4)_3 + H_2O$ bilden pulverige, gelbe Niederschläge (Wing, Sill. [2] **49**. 363; Fehling l. c.).

Luteokobaltchloridsulfat $[Co(NH_3)_6]SO_4.Cl$ erhielt Rogojski durch Umsetzung des Luteokobaltchlorids mit festem Ag_2SO_4 in der Kälte und Verdunsten des Filtr. in rothgelben, rektangulären Prismen (C. r. **34**. 186; A. ch. [3] **41**. 445). Nach Gibbs und Genth existirt kein bestimmtes Chloridsulfat, sondern nur isomorphe Mischungen des Chlorids und Sulfats in verschiedenen Verhältnissen, während Schiff (A. **123**. 1 und 53) aus gemischten Lsgn. beider Salze eine Verbindung von obiger Zusammensetzung erhielt, welche sich aus verd. H_2SO_4 und dann aus wenig H_2O umkryst. liess. Dieselbe Verbindung erhielt Schiff auch durch Kochen von Purpureosulfat mit einer Lsg. von $(NH_4)Cl$ und Krok durch Einleiten von Cl in die Lsg. des Jodidsulfats. In kaltem H_2O weniger lösl. als das Chlorid und Sulfat, wird es durch wenig H_2O bei längerem Kochen in sich abscheidendes, schwach SO_4-haltiges Chlorid und in gelöst bleibendes Sulfat zerlegt (Schiff). Krok's Chloridsulfat enthielt $6H_2O$, welche es an der Luft verlor, und konnte durch Kochen mit H_2O nicht zerlegt werden.

Luteokobaltsulfatchloridgoldchlorid $[Co(NH_3)_6]SO_4.AuCl_4$ erhielt Jörgensen (J. pr. [2] **35**. 435) aus Luteosulfat und $HAuCl_4$ als orangerothen Niederschlag mikroskopischer, rektangulärer Prismen mit schwachem Dichroïsmus.

Luteokobaltsulfatchloridquecksilberchlorid $[Co(NH_3)_6]SO_4.Cl.HgCl_2$, gelber Niederschlag, aus heissem H_2O kleine Prismen (Krok).

Luteokobaltsulfatchloridplatinchlorid $\{[Co(NH_3)_6]SO_4.Cl\}_2PtCl_4$, gelber Niederschlag, aus heissem, angesäuertem H_2O lange, schmale Prismen Krok).

Luteokobaltbromidsulfat $[Co(NH_3)_6]SO_4Br$ scheidet sich aus einer mässigwarmen Lsg. von 2 g Luteobromid in 110 ccm zehnfach verd. NH_3 nach Zusatz von 10 ccm 10%iger Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ oder H_2SO_4 beim Erkalten nach 24 Stunden in bräunlichgelben Octaëdern aus (Jörgensen, J. pr. [2] **35**. 431). Dasselbe Salz entsteht auch aus Luteosulfat und nicht zuviel verd. HBr oder NH_4Br.

Luteokobaltsulfatbromidgoldbromid $[Co(NO_3)_6]SO_4Br.AuBr_3$ aus kalter, schwach schwefelsaurer Lsg. von Luteosulfat mit $HAuCl_4$; schwarzbrauner, glänzender Niederschlag rektangulärer Nadeln und Tafeln, häufig kreuzweise verwachsen und stark dichroïtisch.

Luteokobaltjodidsulfat $[Co(NH_3)_6]SO_4.J$ entsteht bei halbstündigem Kochen einer ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ und NH_4SO_4 unter Zusatz von 1 At. J auf 1 At. Co als gelber Niederschlag, während Roseojodidsulfat in Lsg. bleibt (Krok). Liefert mit $BaCl_2$ die theoretische Menge $BaSO_4$, wird durch H_2SiFl_6 gelb und vollständig, durch $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$ gelb kryst., durch Ferro- und Ferricyankalium graugrün gefällt, durch KCN und KCNS gar nicht, lässt mit $HgCl_2$ HgJ_2 fallen.

Luteokobaltkobaltisulfit $[Co(NH_3)_6]_2(SO_3)_3.Co_2(SO_3)_3 + 2H_2O$ (Geuther, A. 128. 157), ist das „Kobaltihexaminsulfit" oder „Triaminkobaltsesquisulfit" $Co_2(NH_3)_6(SO_3)_3 + H_2O$ von Künzel (J. pr. 72. 209). Es scheidet sich in gelben Nadeln ab, wenn eine ammoniakalische Lsg. von Purpureochlorid mit so viel $(NH_4)HSO_3$ versetzt wird, bis der Geruch des NH_3 eben verschwunden ist, und dann einige Zeit im verschlossenen Gefässe stehen bleibt. Unlösl. in kaltem, zersetzlich in heissem H_2O. Entwickelt, mit KOH gekocht, NH_3, mit Säuren SO_2 und bildet für sich erh., H_2O, NH_3, $(NH_4)_2SO_4$ und $CoSO_4$. — $[Co(NH_3)_6](SO_3)_3.2Co_2(SO_3)_3 + 15H_2O$ ist nach Geuther Künzel's „schwefligsaures Tetraminkobaltsesquioxyd" $Co_2(NH_3)_4(SO_3)_3 + 5H_2O$. Es entsteht wie das Vorige, nur mit etwas mehr $(NH_4)HSO_3$ nach längerem Stehen der Flüss. in braunen Octaëdern, welche an der Luft oberflächlich zu einem gelben Pulver verwittern. In H_2O kaum lösl., sonstiges Verhalten wie beim vorhergehenden Salze.

Basisches Luteokobaltkobaltidithionat $4[Co(NH_3)_6OH.S_2O_6].(Co_2S_2O_6)_2O$ ist nach Geuther das unterschwefelsaure Octaminkobaltsesquioxyd $Co_2(NH_3)_8(S_2O_6)_2O$ von Künzel. Es entsteht durch Einleiten von SO_2 in eine stark ammoniakalische Lsg. von Purpureochlorid, so dass NH_3 noch stark vorwaltet, und nachherige Oxydation durch Luft in braungelben Krystallschuppen oder als gelber Krystallbrei; nach Umkryst. aus verd. NH_3 leichte, feine, seideglänzende Krystallschuppen, in H_2O und in Alk. mit gelber Farbe lösl.

Luteokobaltnitrat $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ entsteht neben Roseosalz durch länger andauernde Einwirkung von Luft auf verd., ammoniakalische Lsg. von $Co(NO_3)_2$ und durch Zersetzung des dabei sich vorerst bildenden Oxykobaltaminnitrats durch H_2O (Frémy, Gibbs und Genth). Eine von Jörgensen (J. pr. [2] 23. 228) ganz besonders empfohlene Darstellungsmethode lehnt sich an ein von Blomstrand (J. pr. [2] 3. 206) zuerst aufgefundenes, später von Krok (Lunds Univ. Arsskr. 7. 1870) benutztes Verfahren zur Gewinnung von Luteo- und Roseosalzen an. Blomstrand erhält durch Einwirkung von je 1 AG. J auf 1 AG. von Co, in ammoniakalischer Lsg. des Sulfats angewendet, äquimolekulare Mengen von Roseo- und Luteokobaltjodidsulfat. Aus dem ersteren hat Krok durch Erwärmen mit HNO_3 auf dem Wasserbade Nitratopurpureonitrat gewonnen. In derselben Weise wandelt nun Jörgensen das beim Blomstrand'schen Prozesse aus $Co(NO_3)_2$ entstehende Luteojodidnitrat durch längeres Erhitzen mit 56%iger HNO_3 auf dem Wasserbade in Luteonitrat um. Eine geringe Menge des J verdampft hierbei, der weitaus grösste Theil bleibt als HJO_3 in Lsg. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Luteosalz wird mit verd. NNO_3 und schliesslich mit Alk. säurefrei gewaschen. Geht man bei diesem

Verfahren vom Kobaltokarbonat — mit ca. 50% Co — aus, welches in $Co(NO_3)_2$ verwandelt wird u. s. w., so erhält man aus 20 g des Ausgangsmaterials 23 bis 24 g Luteonitrat neben 22 bis 26 g Nitratopurpureonitrat.

Luteokobaltnitrat bildet kleine, musivgoldähnliche, quadratische Tafeln. Beim Erhitzen wird es unter Detonation und Bildung von braunen Dämpfen, NH_3, H_2O und Co_2O_3 zersetzt. Es ist schwer in kaltem, leicht in heissem H_2O, fast gar nicht in Säuren lösl. Reaktionen der wässerigen Lsg.: mässig konz. HCl, konz. HBr, verd. HNO_3 fällen fast vollständig ledergelbe, kryst. Niederschläge, zum Theil noch NO_3 enthaltend, 5%ige KJ-Lsg. scheidet glänzende, dunkelgelbe Octaëder, verd. H_2SO_4 das Luteonitratsulfat, H_2SiFl_6 in gesättigter Lsg. sofort einen sehr feinkörnigen, weisslich-orangefarbigen, in 20fach verd. Lsg. erst nach einiger Zeit orangefarbige Octaëder ab. $(NH_4)_2S$ fällt schwarzes CoS, H_2PtCl_6 Luteonitratplatinchlorid (s. u.), eine Mischung von H_2SO_4 und H_2PtCl_6 einen seideglänzenden Niederschlag sechsseitiger Tafeln und Octaëder von Sulfatplatinchlorid (s. u.), $HAuCl_4$ einen seideglänzenden Niederschlag millimeterlanger Nadeln. $HgCl_2$ allein bewirkt keine Fällung, auf weiteren Zusatz von HCl entsteht jedoch derselbe chamoisfarbige Niederschlag, den auch Na_2HgCl_4 hervorbringt (s. u.). Na_2HPO_4 fällt die zweifach verd. Lsg. des Luteonitrats erst auf Zusatz von NH_3 in Form chamoisfarbiger, centimeterlanger Nadeln des normalen Phosphats; $Na_4P_2O_7$ erzeugt sofort oder nach Zusatz von NH_3 einen chamoisfarbigen, seideglänzenden Niederschlag des Natriumluteokobaltpyrophosphats. Natriumdithionat fällt voluminöses, blasschamoisfarbiges Luteodithionat in mikroskopischen, sehr dünnen Nadeln, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösl., Ammoniumoxalat fällt bald und vollständig blasschamoisfarbiges Luteooxalat in mikrokryst., farrenkrautähnlichen Aggregaten. K_2CrO_4 gibt mit der halbverd. Lsg. einen gelben, undeutlich kryst., $K_2Cr_2O_7$ einen orangegelben, aus gezahnten Nadeln bestehenden, Ferrocyankalium einen ledergelben, feinnadeligen Niederschlag, im Ueberschusse von $K_4Fe(CN)_6$ lösl. $K_3Fe(CN)_6$ fällt auch aus der halbverd. Lsg. sehr bald gelbbraune, ledenglänzende Nadeln. Wird dagegen zu der ges. Luteonitratlsg. 1 bis 2 Vol. halbverd. HCl und so viel H_2O gesetzt, dass das sich abscheidende Chlorid eben gelöst bleibt, so erzeugt $K_3Fe(CN)_6$ einen schön kryst., rothbraunen Niederschlag, genau so aussehend wie Roseokobaltferricyanid. Kobalticyankalium fällt die halbverd. Nitratlsg. vollständig, röthlichchamoisfarbig, unter dem Mikroskope parallel verwachsene Nadeln. Einen ähnlichen Niederschlag liefert Chromicyankalium. Dieses Reagens ist in saurer Lsg. nicht zu verwenden (Jörgensen).

Saures Luteokobaltnitrat $[Co(NH)_3]_6(NO_3)_3.HNO_3$. 100 ccm einer 1%igen Luteonitratlsg. werden auf einmal mit 400 ccm konz. HNO_3 versetzt, worauf sich besonders nach längerem Stehen in der Kälte das Salz in orangegelben Nadeln ausscheidet. Es wird abgesaugt und mit konz. HNO_3, dann mit absol. Alk. gewaschen (Jörgensen, J. pr. [2] 44. 64).

Luteokobaltnitratplatinchlorid $[Co(NH_3)_6]NO_3.Cl_2.PtCl_4 + H_2O$, ledergelber, kryst. Niederschlag, verliert das H_2O bei 100° (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 420).

Luteokobaltnitratsulfat $[Co(NH_3)_6]SO_4.NO_3$ entsteht aus der Lsg. des Nitrats durch Fällung mit der zureichenden Menge verd. H_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$, am besten bei Gegenwart von freiem NH_3; orangegelbe, mikroskopische Quadratoctaëder (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 420).

Luteokobaltnitritkobaltinitrit $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3.Co(NO_2)_3$ entsteht durch Fällung einer Luteosalzlsg. mit Natriumkobaltnitrit oder mit dem löslicheren, analogen Roseokobaltnitritkobaltinitrit. In ersterem Falle gelber, kleinkryst. Niederschlag, in letzterem grössere, orangerothe, körnige Krystalle (Sadler, Sill. [2] 49. 198; Gibbs). Gibt mit Thalliumnitrat Thalliumkobaltnitrit und Luteokobaltnitrat. Ein isomeres Doppelsalz entsteht als feinkörniger Niederschlag durch Fällung einer Luteosalzlsg. mit dem Erdmann'schen Salze: $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3Co(NH_3)_2(NO_2)_4K = 3KNO_3 + [Co(NH_3)_6].[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$. In H_2O wlösl. Gibt mit $AgNO_3$ das charakteristische Silbersalz $Co(NH_3)_2(NO_2)_4Ag$, welches dem Erdmann'schen Salze entspricht, und im Uebrigen die Reaktionen der Luteosalze.

Luteokobaltorthophosphate. a) *Gesättigtes Orthophosphat:* $[Co(NH_3)_6]PO_4 + 4H_2O$. Wurde von Braun (Unters. u. s. w. Göttingen **1862**. 39) mittelst Na_3PO_4 bereitet. Jörgensen (J. pr. [2] 35. 436) erhält es durch Versetzen einer ca. 1%igen warmen, ammoniakalischen Lsg. von Luteonitrat mit 100 ccm 3%iger Lsg. von Phosphorsalz nach dem Erkalten in zolllangen, goldgelben, flachen Nadeln.

b) ²/₃ *gesättigtes Orthophosphat* $[Co(NH_3)_6]_2(PO_4H)_3 + 4H_2O$. Von Braun nicht ganz rein erhalten durch Fällung von Luteonitratlsg. mit Na_2HPO_4, von Jörgensen (J. pr. [2] 35. 437] durch Fällung von 6%iger, schwach essigsaurer Luteochloridlsg. mit einer 24%igen Lsg. von $Na_2HPO_4.12H_2O$ oder durch Zusatz der berechneten Menge freier H_3PO_4 in 10%iger Lsg. zu einer Lsg. von Luteokarbonat. Unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate kurzer Prismen, durch ein makrodiagonales Doma begrenzt. Verliert bei 100° rasch 1,5 Mol. H_2O, dann langsam mehr. In H_2O wlösl., llösl. in ganz schwacher HCl. Braun hat dem Salze die ganz unwahrscheinliche Formel: $3(Co_2.12NH_3.O_3)4P_2O_5.14H_2O$ gegeben.

Luteokobaltpyrophosphate. a) *Neutrales Salz* $[Co(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3 + 20H_2O$ entsteht durch Fällung einer Lsg. von 3 g Luteokobaltnitrat mit einer reinen Lsg. von Kaliumpyrophosphat in der Kälte oder durch Zersetzung des Doppelsalzes $[Co(NH_3)_6](P_2O_7Na)_2 + 23H_2O$ (s. u.) durch H_2O von 80 bis 85°. Das durch Fällung entstandene Salz bildet glänzende, schlecht ausgebildete, abgerundete, sechsseitige Tafeln. Es verliert neben H_2SO_4 langsam, schliesslich sehr langsam 15 Mol. H_2O; nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° ist es violettroth und scheidet in diesem Zustande mit halbverd. HCl Luteochlorid ab, während aus der davon abfiltr. Flüss. beim Erkalten Chloropureochlorid herausfällt (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 444).

b) *Saures Salz:* $[Co(NH_3)_6]P_2O_7H$. Zu einer heissen Lsg. von 5 g Luteonitrat in 100 ccm H_2O + 10 ccm Essigsäure von 45% wird eine heisse Lsg. von 6 g $Na_4P_2O_7$ in 50 ccm H_2O + 5 ccm derselben Essigsäure hinzugefügt, worauf sich das Salz bald als dunkelorangegelber Niederschlag mikroskopischer, gestreifter, rektangulärer Prismen ausscheidet. Dasselbe Salz, nur noch kleiner kryst., bildet sich beim Waschen des erwähnten, Na-haltigen Pyrophosphats mit 5%iger Essigsäure. Ganz unlösl. in H_2O, gegen kochen-

des unveränderlich, bildet mit sehr verd. NaOH seideglänzende Schuppen des Na-Doppelsalzes, während bei nicht überschüssiger Lauge die alkalische Reaktion bald verschwindet; etwas lösl. in verd. Essigsäure, leicht in verd. HCl. Letztere Lsg. liefert die typischen Luteosalzreaktionen (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 446).

Luteokobaltnatriumpyrophosphate. a) $[Co(NH_3)_6]_2(P_2O_7Na)_2 + 23H_2O$. 5 g Luteonitrat werden in 300 bis 500 ccm kaltem H_2O gelöst und mit wenig mehr als der berechneten Menge $Na_4P_2O_7$ gefällt. Der glänzende, chamoisgelbe, aus dünnen, meist schlecht ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln bestehende Niederschlag wird mit kaltem H_2O gewaschen. Nicht ganz unlösl. in H_2O, noch weniger lösl. in wässerigem NH_3. Mit warmem H_2O bildet es $Na_4P_2O_7$ und neutrales Luteopyrophosphat. Verliert bei 100° 22 Mol. H_2O (Jörgensen). — b) $[Co(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3.[Co(NH_3)_6]_2(P_2O_7Na)_2 + 39H_2O$ erhielt Jörgensen (J. pr. [2] 35. 443) als glänzenden, ledergelben, kryst. Niederschlag, als er bei 80 bis 85° eine Lsg. von 3,3 g Luteochlorid in 300 ccm H_2O mit einer Lsg. von 6 g reinem $Na_3P_2O_7 + 10H_2O$ in 100 ccm H_2O versetzte, filtr. und mit kaltem H_2O wusch.

Durch die vorstehenden Angaben Jörgensen's werden frühere irrige Beobachtungen über die Luteopyrophosphate richtig gestellt. Braun hat den gelben, kryst. Niederschlag, welchen Natriumpyrophosphat in neutralen Luteosalzlsgn. hervorruft — also vermuthlich das Natriumdoppelsalz a) — für $3(Co_2.12NH_3.O_3).5P_2O_5 + 40H_2O$ angesehen und als ein Doppelsalz von Ortho- und Metaphosphat erklärt: $2[(Co_2.12NH_3).2PO_4.8H_2O] + (Co_2.12NH_3).6PO_3.24H_2O$. Gibbs (Proc. Am. Ac. **11**. 29 (1876) führte die Fällung in der Wärme aus und erhielt vermeintlich für das kalt gewaschene und im Vakuum getrocknete Salz die Zusammensetzung $(Co_2.12NH_3).P_4O_{13}.6H_2O$, also die eines sauren Dipyrophosphats. Daneben sollte sich angeblich NaOH bilden. In Wirklichkeit ist das Salz von Gibbs identisch mit Jörgensen's Natriumdoppelsalz b). Vortmann (B. **1878**. 2181) hat den Na-Gehalt des Salzes von Gibbs erkannt, ihm aber die unrichtige Zusammensetzung $(Co_2.12NH_3)P_4O_{13}(ONa)_2$ [oder $(Co_2.12NH_3).P_4O_{12}(ONa)_2$?] zugeschrieben. Porumbaru (C. r. **93**. 342) endlich gibt die unrichtige Formel $(Co_2.12NH_3).2P_2O_7H.6H_2O$.

Luteokobaltmetaphosphat ist nach Braun (Ueber ammon. Kobaltverb. Göttingen 1862) durch Fällen von Luteochloridlsg. mit $NaPO_3$ in kleinen, braungelben Krystallen zu erhalten.

Luteokobaltkarbonate. a) *Neutrales Salz:* $([Co(NH_3)_6]_2(CO_3)_3 + 7H_2O)$ aus Luteochloridlsg. und Ag_2CO_3, hinterbleibt nach Abdampfen und Erkalten in Form sherryfarbiger, rhombischer Prismen; verwitterbar; in H_2O llösl. — b) *Saures Salz* $[Co(NH_3)_6]_2(CO_3)_3.H_2CO_3 + 5H_2O$, braunrothe, luftbeständige, monokline Prismen. Entsteht aus dem vorhergehenden Salze durch Einleiten von CO_2 in seine Lsg. Weniger lösl. als das neutrale Salz. Verliert das H_2O im Vakuum (Gibbs und Genth).

Luteokobaltoxalat $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, röthlichgelber Niederschlag, in kaltem wie heissem H_2O unlösl., llösl. in Oxalsäurelsg. Durch heisse Oxalsäure entsteht ein saures Salz in Form röthlichgelber, verfilzter Kryst., dessen Zusammensetzung unbekannt ist (Gibbs und Genth, Gibbs).

Luteokobaltoxalatgoldchlorid $[Co(NH_3)_6]C_2O_4.Cl.AuCl_3 + 4H_2O$, lange, orangegelbe, in heissem H_2O llösl. Nadeln aus dem neutralen Oxalat und $NaAuCl_4$ (Gibbs).

Luteokobaltoxalatplatinchlorid, leicht zersetzlich (Gibbs).

Luteokobaltpermanganat $[Co(NH_3)_6](MnO_4)_3$. 1 MG. Luteochlorid in konz. Lsg. wird mit einer Lsg. von 12 MG. $KMnO_4$ bei höchstens 60° gemischt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schwarzen Octaëdern aus, welche aus H_2O umkryst. werden können. Explodirt beim Erhitzen und beim Schlage (Klobb, C. r. **103**. 384).

Luteokobaltchloridpermanganat $[Co(NH_3)_6]Cl_2.MnO_4$ entsteht, wenn man eine Lsg. von 4 g Luteokobaltchlorid in 70 ccm warmem H_2O mit 1 g gepulvertem Luteokobaltpermanganat versetzt, rasch filtr. und erkalten lässt. Kleine, schwarze Blättchen (Klobb l. c.). Nebenher und wenn man die kalten konz. Lsgn. von 1 MG. Luteochlorid und 3 MG. $KMnO_4$ mischt, entsteht das Doppelsalz $Co(NH_3)_6Cl(MnO_4)_2.2KCl$ in hexagonalen Blättchen (Klobb l. c.).

Luteokobaltbromidpermanganat $[Co(NH_3)_6]Br_2.MnO_4$ entsteht ganz analog dem Chloridpermanganat (Klobb l. c.).

Luteokobaltferricyanid $[Co(NH_3)_6]Fe(CN)_6 + H_2O$, gelbe, monokline Krystalle, in H_2O unlösl. (Braun).

Luteokobaltchromat $[Co(NH_3)_6]_2(CrO_4)_3 + 5H_2O$, aus Luteonitrat und K_2CrO_4; gelber Niederschlag, in der Hitze dargestellt braune Nadeln (Gibbs und Genth, Braun).

Luteokobaltdichromat $[Co(NH_3)_6]_2(Cr_2O_7)_3 + 5(?)H_2O$ aus konz. Lsg. von Luteonitrat und $K_2Cr_2O_7$; orangegelbe Nadeln, aus heissem H_2O unverändert kryst. (Gibbs).

Luteokobaltchloridchromat $[Co(NH_3)_6]CrO_4.Cl + 1\,{}^2\!/_3 H_2O$ wird aus einer mässig verd. Lsg. von Luteochlorid in anscheinend rhombischen Prismen durch K_2CrO_4 abgeschieden (Braun). Ist vielleicht ein Doppelsalz von Chlorid und Chromat (Gibbs und Genth).

Luteokobaltchromatplatinchlorid $[Co(NH_3)_6]_2CrO_4.Cl_2.2PtCl_4 + 5H_2O$, aus einer Lsg. des Chromats durch $PtCl_4$ gefällt; braungelbe, wlösl. Krystalle (Gibbs).

Luteokobaltchromicyanid $[Co(NH_3)_6]Cr(CN)_6$ aus Luteochloridlsg. mit Chromicyankalium; goldglänzende Krystallnadeln (Gibbs).

Luteokobaltkobaltidcyanid $[Co(NH_3)_6]Co(CN)_6$, nach Gibbs und Genth fleischfarbiger, nach Jörgensen glänzender kryst., braungelber Niederschlag mikroskopischer, rhombischer Prismen.

Oxykobaltamine.

Unter Oxykobaltaminen oder Oxykobaltiaken wird eine Reihe von Verbindungen verstanden, welchen die Zusammensetzung $[Co_2O_3H_2(NH_3)_{10}]X_4$ zukommt. Sie wurden zuerst von Gmelin beobachtet und eingehender von Frémy (A. 83. 227 und 289), welcher ihre empirische Zusammensetzung richtig ermittelte, später von Gibbs (Proc. Am. Ac. **11**. 38) untersucht, welcher ihnen eine von der Frémy'schen Formel abweichende Zusammensetzung zuschrieb. So ist z. B. das Oxykobaltaminnitrat nach Gibbs $Co_2O_4(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2H_2O$, nach Frémy $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2H_2O$. Die neueste Untersuchung rührt von Vortmann (M. **1885**. 404)

her. Dieser bestätigt die Formel von Frémy und drückt die Konstitution der Salze durch $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)]X_4$ aus. Darnach enthalten die Oxykobaltamine intraradikal ausser dem Metall, NH_3 und OH den Wasserstoffsuperoxydrest —O—O—H. Als Beweise für die Gegenwart des letzteren führt Vortmann, da Oxydationserscheinungen auch andere Kobaltamine zeigen, Reduktionserscheinungen an, welche auch dem H_2O_2 zukommen: Kaliumpermanganat wird durch Oxykobaltaminsalze bei Gegenwart von H_2SO_4 unter Entwickelung von O entfärbt; in der braunen, gemischten Lsg. von Fe_2Cl_6 und $K_3Fe(CN)_6$ ruft eine Lsg. eines Oxykobaltaminsalzes die Bildung von Berlinerblau hervor; eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4 wird durch Oxykobaltaminsalze zu einem Chromisalze reduzirt. Nach Frémy und nach Vortmann entstehen die Oxykobaltamine unmittelbar aus den Kobaltoammoniakverbindungen durch Aufnahme von O und H_2O. Sie zerfallen durch Hitze oder in ammoniakalischer Lsg. bei gewöhnlicher T. in basische Tetraminsalze (Fuskokobaltsalze), welche durch Aufnahme von NH_3 in Pentamin- und in Luteosalze übergehen, und scheinen somit die Muttersubstanzen sämmtlicher Kobaltamine zu sein (Vortmann). Die Untersuchung von Vortmann hat ferner ergeben: die Oxykobaltamine liefern mit konz. Säuren rothgefärbte, saure Salze, von denen das Sulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4H)_4$ das beständigste ist; mit verd. Säuren entstehen grüne Salze, welche ihrer Zusammensetzung nach als Anhydride der sauren Salze erscheinen: Anhydrooxykobaltaminsalze; so ist $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl]Cl_4$ das Anhydrid des sauren Salzes $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)(OH)]Cl_4.HCl$; in den Anhydrooxykobaltaminen ist einer von den fünf Säureresten direkt an Co gebunden anzunehmen; die Oxykobaltaminsalze verlieren beim Erhitzen mehr oder weniger leicht neben Hyperoxydsauerstoff und H_2O 2 Mol. NH_3. Vortmann glaubt diese Eigenschaften der Oxykobaltamine und ihrer Derivate am besten durch die nachfolgenden Formeln zum Ausdrucke bringen zu können:

```
X—NH3—NH3—NH3\              /NH3—NH3—NH3—X
    X—NH3—NH3—Co—Co—NH3—NH3—X
           H—O/              \O—O—H
```

Oxykobaltaminsalze.

```
X—NH3—NH3—NH3\              /NH3—NH3—NH3—X
    X—NH3—NH3—Co—Co—NH3—NH3—X
              X/             \O—O—H
```

Anhydrooxykobaltaminsalze.

```
X—NH3—NH3\           /NH3—NH3—X
X—NH3—NH3—Co—Co—NH3—NH3—X
       HO/           \OH
```

Basische Tetramin- (nach Vortmann Octamin-) Salze.

Die Vortmann'schen Beobachtungen und Interpretationen stehen sowohl in Bezug auf die Annahme von hexavalenten Doppelatomen des Co als auch bezüglich der Vertheilung der NH_3-Gruppen im Widerspruche mit Schlussfolgerungen, die sich aus Jörgensen's neuesten Erfahrungen über Kobaltaminverbindungen ziehen lassen.

Oxykobaltaminchlorid $[Co(NH_3)_{10}(OH)(OOH)]Cl_4$ (kurze Zeit neben H_2SO_4 getrocknet), wurde von Frémy durch Sättigung einer an der Luft oxydirten, ammoniakalischen Lsg. von $CoCl_2$ mit NH_4Cl, gemengt mit Luteokobaltchlorid, erhalten und nicht weiter untersucht. Vortmann löste 20 g kryst. $CoCl_2$ in 50 ccm NH_3 vom SG. 0,912 durch gelindes Erhitzen und leitete in die abgekühlte Flüss. Luft, bis das ausgeschiedene Kobaltoammoniumchlorid verschwunden war, das ist 2 bis 2,5 Stunden. Die braune Flüss. wurde mit festem NH_4Cl bis zur Sättigung versetzt. vom ungelösten Salmiak abfiltr. und das Filtr. mit viel Alk. versetzt. Anfangs schied sich das gesuchte Salz als flüss. Harz aus, wurde aber bei weiterem Zusatze von Alk. und anhaltendem Reiben mit dem Glasstabe als braunschwarze, krümelige Masse erhalten, welche nach mehrmaligem Schütteln mit immer neuen Mengen Alk., Filtriren und Pressen bis zu 2 Stunden über H_2SO_4 getrocknet wurde. Hat man zur Fällung nicht zu viel Alk. genommen und filtr. man die abgegossene, alkoholische Flüss., so scheidet sich das Salz aus dem Filtr. nach einiger Zeit mitunter in grünlichbraunen, irisirenden Blättchen aus. Ausbeute ca. 66% vom Gewichte des $CoCl_2$. Verliert leicht beim Stehen im trockenen Zustande sowie in der wässerigen Lsg. 1 At. O und geht dadurch in schwerer lösl., bräunlichrothe Blättchen von nicht ganz genau ermittelter Zusammensetzung über, die sich weiterhin unter Verlust von $2NH_3$ in Frémy's Fuskokobaltchlorid umzuwandeln scheinen. Liefert mit konz. HCl ein unbeständiges, saures, rothbraunes Chlorid, welches sich in der sauren Flüss. theilweise unter Entwickelung von O in Pentaminpurpureochlorid, theilweise in grünes Anhydrooxykobaltaminchlorid umwandelt. Gegen Ende der Einwirkung wird auch Chlorgeruch wahrgenommen.

Anhydrooxykobaltaminchlorid $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl]Cl_4 + H_2O$ entsteht ausserdem beim Behandeln des Oxykobaltaminsulfats oder -nitrats mit halbverd. HCl und beim Eintragen der angesäuerten, wässerigen Lsgn. des Anhydrooxykobaltaminsulfats oder -nitrats in konz. HCl. Maquenne hat dasselbe Salz (C. r. **96**. 344) aus dem entsprechenden Sulfate durch Umsetzung mit $BaCl_2$ erhalten. Er sieht beide Verbindungen für saure Oxykobaltaminsalze im Sinne von Frémy an, demnach das Chlorid für $Co_2O_2(NH_3)_{10}Cl_4.HCl + 3H_2O$. Das salzsaure Anhydrooxykobaltamin löst sich in H_2O leicht mit blaugrüner Farbe und zersetzt sich in wässeriger Lsg. nach wenigen Minuten. Aus der heiss bereiteten Lsg. in verd. HCl scheidet es sich beim Erkalten in langen, grünen Nadeln aus. Aus seinen konzentrirteren Lsgn. wird es durch konz. HCl sowie durch Alk. als hellgrüner Niederschlag kleiner, verfilzter Nadeln gefällt. An der Luft ist es beständig. Bei 110° verliert es H_2O und 2 Mol. NH_3 und wird roth. Geringe Verunreinigungen bewirken, dass es sich auch bei gewöhnlicher T. nach einiger Zeit röthet, wobei stets schwacher Geruch nach NH_3 wahrzunehmen ist. Nach Vortmann ist diese Veränderung namentlich durch die Gegenwart kleiner Mengen freier HCl, nach Maquenne auch durch Spuren von Alk. bedingt. Vortmann meint, dass das rothe Salz durch einen Reduktionsvorgang entstehe und $[Co_2(NH_3)_{10}Cl.(OH)]Cl_4$ sei, obzwar die Analyse eines solchen Präparates nur in der Chlorzahl mit dem von der Formel geforderten Werthe übereinstimmt. Das rothe Salz löst sich in H_2O mit blassrother Farbe und lässt auf Zusatz von HCl nur Pentaminpurpureochlorid fallen. Sublimatlsg. gibt damit einen

blassrothen, flockigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure beim Erwärmen löst und beim Erkalten in kleinen, bräunlichgelben Kryst. abscheidet. Durch anhaltendes Kochen der salzsauren Lsg. des Anhydrooxykobaltaminchlorids, rascher bei Zusatz reduzirend wirkender Körper wie SO_2, $FeSO_4$, $SnCl_2$, Alk., Weinsäure entsteht Pentaminpurpureochlorid, jedoch immer auch Kobaltosalz und wird freier O entwickelt.

Quecksilberchloridverbindung des Anhydrochlorids $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl]Cl_4 . 3HgCl_2$, dunkelgrüner, schwerer Niederschlag, aus sehr verd. heisser HCl umkryst., kryst. Pulver von der Farbe des geglühten Cr_2O_3. In Lsg. von $HgCl_2$ ganz unlösl.

Platinchloridverbindung des Anhydrochlorids $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl]Cl_4 . 2PtCl_4 + 5H_2O$ fällt in kleinen, gelbgrünen Krystallnadeln; nach Umkryst. aus verd. HCl gelblichgrüne Prismen. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Verfärbung in Braunroth.

Oxykobaltaminsulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4)_2 + 3H_2O$ erhält man nach Frémy nur bei gemässigter Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Kobaltsulfatlsg. Nach Vortmann bildet es sich noch leichter als das analoge Nitrat: 20 g kryst. $CoSO_4$ wurden in wenig heissem H_2O gelöst, die Lsg. in 100 ccm NH_3 vom SG. 0,912 eingegossen, bis zur vollständigen Lsg. gelinde erh., dann abgekühlt und Luft durchgesaugt. Man bemerkt sofort an der Oberfläche der Flüss. und an den Gefässwänden das Auftreten der Verbindung in kleinen, dunkelgrünen Krystallen. Ende der Oxydation nach 2 Stunden. Man unterbricht den Luftstrom, da das Oxykobaltaminsulfat sich sonst und zwar weit rascher als das Nitrat zersetzen würde. Es wird auf dem Filter mit NH_3, in welchem es wenig lösl. ist, gewaschen, bis das Filtr. nahezu farblos abläuft, abgesaugt, abgepresst und 2 bis 3 Stunden neben H_2SO_4 getrocknet. Bei 110 bis 120° wird das Salz unter Verlust von $2NH_3$, des Hyperoxydwasserstoffs und von $3H_2O$ braunroth und besteht dann wesentlich aus Frémy's Fuskokobaltsulfat $[Co(NH_3)_4OH]SO_4$. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es in der Flüss., in welcher es sich gebildet hat, durch einen länger andauernden Luftstrom zersetzt, was auch Frémy beobachtet hat. Bei der Einwirkung von Luft auf eine verd., ammoniakalische Kobaltsulfatlsg. bildet sich zwar gleichfalls das Oxykobaltaminsalz, es bleibt jedoch in der Flüss. gelöst und wird wieder zersetzt. Die Flüss. scheidet sehr bald ölartige, rothbraune Tropfen, wahrscheinlich von Fuskokobaltsulfat aus, welche nach etwa 12stündiger Luftwirkung verschwinden. Nach 2 bis 3 Tagen ist fast nur Luteo- und Roseokobaltsulfat vorhanden.

Saures Oxykobaltaminsulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4H)_4$ erhielt Vortmann durch Eintragen von fein gepulvertem, neutralem Oxykobaltaminsulfat in mit dem gleichen Vol. H_2O verd. H_2SO_4. Nach 5 bis 6 Minuten wurde das Salz auf dem Filter mit ebensolcher H_2SO_4, sodann mit Alk. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Verwendet man eine Mischung von gleichen Vol. H_2SO_4, Alk. und H_2O, so erhält man dasselbe Salz, jedoch mit 4 Mol. H_2O. Zinnoberroth, bleibt bei 10 bis 13° ohne Veränderung, bei 20° wird es bereits grün unter Bildung des Anhydrosalzes. Durch H_2O wird es sofort unter lebhafter Entwickelung von O in $CoSO_4$ neben wenig irgend eines Kobaltaminsalzes, durch kochendes H_2O ausschliesslich in $CoSO_4$ übergeführt.

Vortmann hat **zwei saure Anhydrooxykobaltaminsulfate** dargestellt: a) $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)]_2.(SO_4)_5 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$ und b) $[Co(NH_3)_{10}(OOH)]_2(SO_4)_5 + H_2SO_4 + 3H_2O$. a) wird erhalten, indem man zu einer kaltges. Lsg. von Kaliumpermanganat das gleiche Vol. verd. H_2SO_4 (1 : 5) und dann unter Umschwenken nach und nach Oxykobaltaminsulfat hinzufügt, bis — unter Aufbrausen — die rothe Färbung der Mischung verschwunden ist, dann aufkocht und sofort von etwas ausgeschiedenem Kobalthydroxyd abfiltr. Das Filtr. scheidet beim Erkalten bis 1 cm lange, dunkelblaugrüne, nahezu schwarze, flache Prismen aus. Sie werden mit verd. H_2SO_4, dann mit Alk. gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz verliert, ohne sein Aussehen zu ändern, bei 110° nur H_2O. Oberhalb 130° beginnt es NH_3 abzugeben und wird dann allmählich violett. Die Gewichtsverminderung bei 150° entspricht einem Verluste von $2H_2O$ und $4NH_3$. — Das Salz b) erhält man aus a) durch Umkryst. aus verd. H_2SO_4. Verhält sich oberhalb 130° wie Salz a). Maquenne erhielt durch Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in ein Gemenge gleicher Vol. H_2SO_4, H_2O und Alk. und darauffolgendes Verdünnen mit Chlorwasser einen Körper, dem er die Formel $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2SO_4H_2 + H_2O$ zuschreibt und den er für ein saures Oxykobaltaminsulfat ansieht. Maquenne's Salz ist jedoch nach Vortmann gleichfalls ein saures Anhydrooxykobaltaminsulfat.

Das **neutrale Anhydrooxykobaltaminsulfat** $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)]_2(SO_4)_5 + 8H_2O$ kann durch weiteres Umkryst. des sauren Salzes aus sehr verd. H_2SO_4 gewonnen werden. Besser wird es jedoch aus dem Oxykobaltaminnitrat dargestellt. Dieses wird durch Eintragen in ein abgekühltes Gemenge gleicher Vol. H_2SO_4 und H_2O, mehrstündiges Stehenlassen und Verdünnen mit dem gleichen Vol. H_2O in ein saures Nitratosulfat umgewandelt, welches schliesslich durch mehrmaliges Umkryst. aus sehr verd. H_2SO_4 in das neutrale Anhydrooxykobaltaminsulfat übergeht. Die neutrale Verbindung ist heller grün als das saure Salz und wie dieses in H_2O wlösl. Bis 120° erh., ändert es sein Aussehen nicht. Oberhalb 130° verliert es NH_3 und wird violett. Diese Veränderung scheint sich erst gegen 170° zu vollenden. Die dann eingetretene Gewichtsverminderung entspricht einem Verluste von $8H_2O + 4NH_3$.

Salzsaures Oxykobaltaminchloridsulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4)Cl_2 + 4HCl$ wurde durch Eintragen des Oxykobaltaminsulfats in konz. HCl erhalten.

Anhydrooxykobaltaminchloridsulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl](SO_4)_2 + 3H_2O$ entsteht bei Behandlung des Oxykobaltaminchlorids mit einem Gemenge gleicher Raumtheile von H_2O und H_2SO_4; grasgrün.

Oxykobaltaminnitrat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](NO_3)_4 + H_2O$ ist nach Frémy das am leichtesten darstellbare Salz der Oxykobaltaminreihe. Er erhielt es durch Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lsg. von $Co(NO_3)_2$. Gibbs fand die Gegenwart von NH_4NO_3 vortheilhaft. Vortmann löste 20 g $Co(NO_3)_2$ in 10 ccm H_2O, trug in 100 ccm NH_3 vom SG. 0,938 ein, erh. bis zum beginnenden Sieden, filtr. und saugte durch die abgekühlte Lsg. einen mässig starken Luftstrom durch, bis nach 2 bis 3 Stunden die Abscheidung des Salzes beendigt war. Das kryst. abgeschiedene Produkt wurde filtr., einmal mit starkem NH_3, schliesslich mit Alk. gewaschen und einige Stunden über H_2SO_4 ge-

trocknet. Dunkelbraune, nahezu schwarze, bis 0,5 cm lange Prismen. Ausbeute 9 g aus 20 g $Co(NO_3)_2$. Bei Anwendung vom gleichen Gewichte NH_4NO_3 stieg die Ausbeute aufs Doppelte, doch ist ein 10stündiges Durchsaugen von Luft nöthig und ist das Produkt kleiner kryst. Das Salz verliert in trockenem Raume schon bei gewöhnlicher T. H_2O und NH_3 und nimmt eine cantharidengrüne Farbe an. Beim Liegen an freier Luft verwandelt es sich in ein lockeres schwarzes Pulver. Auf 110° erh., verliert es seinen hyperoxydischen O, H_2O und $2NH_3$ und lässt einen rothbraunen Rückstand, welcher sich bei 130 bis 140° unter Feuererscheinung zu schwarzem Kobaltoxyd und gasförmigen Produkten zersetzt. Das bei 110° erhaltene rothbraune Produkt löst sich theilweise in H_2O mit gelbbrauner Farbe und lässt auf Zusatz von HCl gelbes γ-Pentaminroseochlorid fallen, welches übrigens auch aus Oxykobaltaminchloridlsg. beim Fällen mit HCl neben dem Anhydrochlorid entsteht. Der in H_2O unlösl. Theil des auf 110° erh. Produktes besteht aus Kobalthydroxyd, Pentamin- und Luteokobaltnitrat. Die Zersetzung bei 110° verläuft daher nach:

1. $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](NO_3)_4 = 2[Co(NH_3)_4(OH)](NO_3)_2 + O$.

2. $6[Co(NH_3)_4(OH)](NO_3)_2 = 4[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + Co_2(OH)_6$.

3. $10[Co(NH_3)_4(OH)](NO_3)_2 = 4[Co(NH_3)_5](NO_3)_3 + 4[Co(NH_3)_5(OH)](NO_3)_2 + Co_2(OH)_6$.

Bleibt das Oxykobaltaminnitrat, nachdem es entstanden, in der Reaktionsflüss. der Wirkung der Luft in lose verschlossenem Gefässe ausgesetzt, so beginnt nach 2 bis 3 Tagen die Bildung von Luteosalz, welche nach 7 Tagen beendigt ist. Das Filtr. von dieser gelben, kryst. Ausscheidung lässt auf Zusatz von verd. H_2SO_4 und Alk. bis zur bleibenden Trübung ein Gemenge von Roseokobaltsulfat und von Vortmann's kryst. Fuskokobaltsulfat $2\{[Co(NH_3)_4OH]SO_4\} + 3H_2O$, auf weiteren Alk.-Zusatz Roseokobaltsulfat, als nächste durch Alk. abscheidbare Fraktion einen braunen Syrup fallen, welcher in H_2O gelöst und von etwas Vortmann'schem Fuskokobaltsulfat abfiltr., nach Uebersättigen mit HCl im Verlaufe mehrerer Stunden das Salz $Co_2(NH_3)_7Cl_5.H_2O$ (?) abscheidet. Dieses noch nicht genügend untersuchte Chlorid unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nur durch ein Plus von 1 Mol. H_2O von Rose's Melanokobaltchlorid, ist aber zum Unterschiede von diesem anders kryst. und gefärbt und liefert nicht das für das Melanochlorid charakteristische Quecksilberchloriddoppelsalz, verhält sich auch abweichend gegen konz. H_2SO_4.

Saures Oxykobaltaminnitrat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](NO_3)_4.HNO_3 + 2H_2O$ wird durch Eintragen von feingepulvertem Oxykobaltaminnitrat in konz. HNO_3 nach ½stündiger Einwirkung, Filtriren, Ausbreiten auf Thon und Trockenpressen zwischen Filtrirpapier als bräunlichrothes Pulver erhalten, welches bald nach dem Trocknen unter Ausstossung saurer Dämpfe sich grün färbt (Bildung des Anhydronitrats).

Salpetersaures Oxykobaltaminnitratsulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)].SO_4.(NO_3)_2.4HNO_3$ wird durch Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in HNO_3 erhalten.

Salzsaures Oxykobaltaminchloridnitrat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](NO_3)_2Cl_2.4HCl$ entsteht durch Einwirkung von konz. HCl auf Oxykobaltaminnitrat.

Diese gemischten sauren Salze sind bräunlich violett und zersetzen sich in trockenem Zustande sehr rasch unter Grünfärbung. Das saure Nitratsulfat stösst dabei Dämpfe von NH_4NO_3 aus und entwickelt O.

Anhydrooxykobaltaminnitrat $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)(NO_3)](NO_3)_4 + H_2O$. Oxykobaltaminnitrat wird in ein Gemenge gleicher Vol. konz. HNO_3 und H_2O eingetragen, nach einiger Zeit bis eben zur vollständigen Lsg. gelinde erwärmt und die blauviolette Flüss. abgekühlt, dabei scheidet sich die Verbindung als blaugrauer, feinkryst. Niederschlag ab, während etwas Reseokobaltnitrat in Lsg. bleibt und sich erst nach längerem Stehen abscheidet. Das Anhydronitrat bildet aus HNO_3 enthaltendem H_2O umkryst. lange, lauchgrüne, bei Gaslicht schön grasgrüne Nadeln, ist in reinem H_2O wenig mit grüner Farbe lösl. und zersetzt sich darin unter Entwickelung von O und Abscheidung von $Co_2(OH)_6$ schon nach wenigen Minuten. In säurehaltiger Lsg. kann es ohne nennenswerthe Zersetzung andauernd gekocht werden. Bei 100 bis 120° wird die trockene Verbindung unter Verlust von NH_3 zunächst violett, dann blassroth und liefert in diesem Zustande eine gelbrothe, wässerige Lsg., welche mit HCl zuerst Pentaminpurpureo-, dann Luteokobaltchlorid fallen lässt. Der Gewichtsverlust bei 110° entspricht der Abgabe von $H_2O + NH_3 + O$, der Gewichtsverlust bei 120° der von $2NH_3 + H_2O + O$.

Anhydrooxykobaltaminchloridnitrate. a) $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl]4NO_3 + H_2O$ wird aus einer Lsg. des Anhydrochlorids in verd. HCl durch HNO_3 gefällt; lauchgrüne Prismen. — b) $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)Cl](NO_3)_2Cl_2 + H_2O$ entsteht durch Einwirkung von HCl auf Oxykobaltaminnitrat; gleicht äusserlich dem Chloridnitrate a), ist in H_2O etwas löslicher als dieses.

Schwefelsaures Anhydrooxykobaltaminnitratsulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)(NO_3)](SO_4)_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Die Bildung dieser Verbindung wurde bereits bei der Darstellung des neutralen Anhydrosulfats (S. 460) beschrieben.

Anhydrooxykobaltaminbichromat $[Co_2(NH_3)_{10}(OOH)]_2(Cr_2O_7)_5 + 8H_2O$ entsteht durch Fällung einer Lsg. von Anhydrochlorid in verd. HNO_3 mit $K_2Cr_2O_7$ als sehr schwer lösl. Niederschlag von gelbgrüner Farbe.

Als Kobaltiamine, welche bisher in keiner der aufgezählten Reihen unterzubringen sind, seien noch die folgenden angeführt.

Kobaltoxychloridammoniak („Chlorhydrate de Fuscocobaltique grenu") $Co_3(NH_3)_2O_3Cl_2 + 5H_2O$ siehe S. 429.

Rose's „schwarzes Salz", Melanokobaltchlorid Vortmann's $Co_9Cl_{22}O_2N_{32}H_{92}$ (Rose), $Co_2Cl_6 . Co_2OCl_4(NH_3)_1$ (Jörgensen in Gmelin-Kraut [1875] 3. 490), $Co_2(NH_3)_6Cl_4O$ (Gibbs), $Co_2(NH_3)_6Cl_4 . NH_2Cl$ (Vortmann, B. **1877**. 1455 und B. **1882**. 1901), $Co_2(NH_3)_6Cl_5 . NH_2$ (Michaelis, Lehrb. [1889] 4. 966). Ist nach Rose in allen Niederschlägen enthalten, welche durch starke kalte HCl in oxydirten ammoniakalischen Kobaltosalzlösgn. hervorgerufen werden. Rose scheidet aus der nur wenig freies NH_3 enthaltenden oxydirten Kobaltlsg. durch HCl Pentaminkobaltchlorid ab, filtr. nach einer Stunde in konz. HCl hinein und wäscht das ausfallende schwarze Salz mit H_2O und schliesslich mit Alk. Vortmann löst 50 g $CoCl_2$ in möglichst wenig heissem H_2O, versetzt mit

250 ccm starkem NH_3, kocht auf, filtr., lässt 20 Stunden stehen, kocht auf und fällt nach dem Erkalten mit konz. HCl. Der dunkelbraunrothe Niederschlag, aus Pentaminroseo- und schwarzem Salz bestehend, wird von ersterem durch wiederholtes Schütteln mit halbverd. HCl befreit und das zurückbleibende Melanokobaltchlorid mit absolutem Alk. gewaschen. Ausbeute bis 10% vom Gewichte des $CoCl_2$. Grauviolette, durchscheinende Krystalle, prismatisch oder auch octaëdrisch, zwischen ||Nicols blau, zwischen +Nicols gelbbraun (Rose), neben H_2SO_4 getrocknet dunkelgrauviolett, bei 110° getrocknet grünschwarz, ebenso nach Schütteln mit starkem Alk. Löst sich in kaltem H_2O, auch bei Gegenwart von wenig HCl, sehr schwer und mit nelkenbrauner Farbe. Die braunschwarze Lsg. in konz. H_2SO_4 entwickelt in der Kälte HCl und schon bei gelindem Erhitzen N, wird pfirsichblüthroth und enthält nun $CoSO_4$ (Vortmann). Bei längerem Stehen oder auch beim Erwärmen der wässerigen Lsg. macht sich der Geruch von Chlorstickstoff bemerkbar und tritt Rothfärbung unter Bildung von Pentaminkobaltchlorid auf (Rose). Die Rothfärbung rührt von der Bildung einer basischen Verbindung $Co_2(NH_3)_6NH_2ClCl_2(OH)_2$ her (Vortmann). Durch verd. HCl wird beim Erhitzen Cl frei; konz. HCl verändert die Verbindung in der Kälte nicht merklich, erst beim Kochen färbt sie sich schwach blau. Verd. H_2SO_4 löst in der Kälte nur wenig und zersetzt das Salz in der Hitze unter Rothfärbung. Konz. HNO_3 bewirkt vollständige Zersetzung (Rose).

Die braune Lsg. des Melanochlorids wird durch $HgCl_2$ nicht gefällt, die kalte rothgewordene liefert eine Fällung blassrother Nadeln, $Co_2(NH_3)_6NH_2ClCl_2(OH)_2.3HgCl_2+H_2O$. Das Quecksilbersalz ist in kaltem H_2O schwer, in warmem, salzsaurem H_2O ziemlich llösl. und scheidet sich beim Erkalten in grösseren, schwach bräunlichrothen Krystallen aus (Vortmann).

Platindoppelsalze. a) $Co_2(NH_3)_6.NH_2Cl.Cl_4.PtCl_4$ fällt aus der frisch bereiteten Lsg. des schwarzen Salzes als braunschwarzer Niederschlag, — b) $Co_2(NH_3)_6NH_2Cl(OH)_2Cl_2PtCl_4$ aus der rothgewordenen als rothbrauner Niederschlag.

Melanokobaltchloridbichromat $Co_2(NH_3)_6NH_2Cl.Cl_2Cr_2O_7$ fällt aus der braunen Lsg. des Melanochlorids durch $K_2Cr_2O_7$ als dunkelbrauner, lockerer Niederschlag heraus. In heissem H_2O lösl., jedoch wahrscheinlich nicht unverändert, obzwar es beim Erkalten mit dem früheren Aussehen wieder herausfällt.

Kobaltonitrit, nur in Lsg. bekannt (?), wie sie aus $CoSO_4$ und $Ba(NO_2)_2$ erhalten wird (Lang, J. **1862**. 99; Hampe, A. **125**. 343); verwandelt sich beim Verdunsten im Vakuum unter Verlust von NO in

Kobaltokobaltinitrit (?), einen blätterig-kryst., rothen Rückstand (Hampe); bei gelindem Erwärmen, gleichfalls unter Entwickelung von NO, in

Kobaltinitrit (?), welches sich in schwarzbraunen Krusten oder kleinen Kryst. aus der Flüss. abscheidet (Lang) und nach Hampe ein sehr basisches Kobaltinitrit ist.

Kobaltokaliumnitrit. a) $3Co(NO_2)_2.6KNO_2+H_2O$ (?) scheidet sich allmählich in kleinen, mikroskopischen, gelben Würfeln aus neutraler

Lsg. von $CoCl_2$ auf Zusatz eines Ueberschusses von KNO_2 aus (Erdmann, J. pr. **97**. 397). Unlösl. in kaltem, lösl. in heissem H_2O mit rother Farbe, wlösl. mit violetter Farbe in Kaliumacetat. Bezüglich der Konstitution siehe Braun (Fr. **7**. 330) und Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg **1869**. 414). Die Bildung der Verbindung findet ohne Mitwirkung des O der Luft (Erdmann, Sadtler J. **1870**. 345) statt (dagegen Stromeyer, J. **8**. 409; A. **96**. 220).

b) $2Co(NO_2)_2.2KNO_2+H_2O$, schwarzer, dann grüner Niederschlag gut ausgebildeter Würfel, wird aus heisser Lsg. von $CoCl_2$ durch verd. Lsg. von KNO_2 gefällt (Sadtler l. c.).

c) $Co(NO_2)_2.2KNO_2+H_2O$ fällt als gelber, flockiger Niederschlag beim Mischen heisser konz. Lsgn. von $CoCl_2$ und KNO_2 (Sadtler l. c.).

Kobaltokaliumcalciumnitrit $Co(NO_2)_2.2KNO_2.Ca(NO_2)_2$ entsteht auf Zusatz von überschüssigem KNO_2 zu einer Mischung konz. Lsgn. von $CoCl_2$ und $CaCl_2$ als schwarzgrüner, kryst. Niederschlag (Erdmann l. c.).

Kobaltokaliumstrontiumnitrit $Co(NO_2)_2.2KNO_2.Sr(NO_2)_2$, tief grüner kryst. Niederschlag; Bildung wie bei der analogen Ca-Verbindung. Wird beim Abfiltriren und Abpressen theilweise gelb, ohne O aufzunehmen. Durch (auch O-freies) H_2O entsteht ein gelbes Salz und eine rothe Lsg., die beim Abdampfen eine dunkelgrüne Masse hinterlässt (Erdmann).

Kobaltokaliumbaryumnitrit $Co(NO_2)_2.2KNO_2.Ba(NO_2)_2$, wie das vorhergehende Salz (Erdmann).

Kobaltikaliumnitrit $Co_2(NO_2)_6.6KNO_2+3H_2O$, von Fischer (P. A. **74**. 124) durch Fällung einer — wohl sauren — Kobaltlsg. mit KNO_2 zuerst dargestellt, von St. Evre (C. r. **33**. 166) aus $Co(NO_3)_2$ und KNO_2 bei Gegenwart freier HNO_3. Nach Stromeyer (A. **96**. 220) und Erdmann fügt man am besten den gemischten Lsgn. eines Kobaltosalzes und des überschüssigen KNO_2 so viel Essigsäure zu, dass sich salpetrige Säure entwickelt und die Flüss. auch nach beendigter Fällung noch sauer ist. Während der allmählichen Bildung des Salzes findet Entwickelung von NO statt: $2CoCl_2+10KNO_2+4HNO_2=Co_2K_6(NO_2)_{12}+4KCl+2NO+2H_2O$. Der gelbe, in H_2O etwas lösl. Niederschlag wird zweckmässig mit einer Lsg. von Kaliumacetat und dann mit 30%igem Alk. gewaschen (Stromeyer). St. Evre (C. r. **35**. 552) erhielt das Salz auch durch Einwirkung von NO auf mit einem geringen Ueberschusse von KOH gefällte Lsg. von $Co(NO_3)_2$ oder indem er in eine Mischung des durch KOH aus $Co(NO_3)_2$ gefällten Niederschlages mit KNO_2 verd. HNO_3 in dünnem Strahle einfliessen liess. Glänzend gelber, aus mikroskopischen vierseitigen Prismen mit Pyramidenflächen (St. Evre), aus farrenkrautähnlichen oder auch zu vier- und sechsstrahligen Sternen gruppirten Blättchen bestehender Niederschlag, wlösl. in kaltem H_2O, unlösl. in Alk. und Ae, nur spurenweise lösl. in CS_2 (? St. Evre), in Lsgn. von NH_4Cl oder NaCl etwas löslicher als in H_2O, unlösl. selbst in der Hitze in konzentrirteren Lsgn. von KCl, K_2SO_4, KNO_3, $KC_2H_3O_2$ (Stromeyer). Heisses H_2O löst spärlich, nach St. Evre unter Zersetzung, nach Stromeyer zu einer röthlichen Flüss., welche mit KOH $Co_2(OH)_6$ fallen lässt und beim Abdampfen das unveränderte (Erdmann) oder ein anderes citronengelbes (St. Evre) Salz hinterlässt. Nur sehr konz. Kalilauge, leichter NaOH, Kalk- und Barytwasser zersetzen die Ver-

bindung in der Wärme bei Luftabschluss zu $NaNO_2$ bezw. $Ba(NO_2)_2$ oder $Ca(NO_2)_2$ und $Co_2(OH)_6$ (Braun). Sonstige Zersetzungen siehe bei Braun (Fr. 7. 313), St. Evre, Stromeyer, Erdmann; über die Anwendung zur Trennung von Co, Ni u. s. w. bei Stromeyer, Fischer, Gibbs und Genth (A. **104**. 309), Rose (P. A. **110**. 411), Gauhe (Fr. **4**. 53, **5**. 74); über die Zusammensetzung St. Evre, Stromeyer, Braun (Fr. **6**. 42), Sadtler und Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg **1869**. 415). Sadtler fand je nach der Konzentration der Flüss. bei der Darstellung in dem Salze den H_2O-Gehalt zwischen 0 und 4 Mol. variirend. Die geringe Uebereinstimmung in den von verschiedenen Forschern herrührenden Analysen rührt nach Blomstrand vom mehr oder weniger sauren Zustande der Flüss. während der Fällung her.

Das Kobaltikaliumnitrit kann als Malerfarbe verwendet werden.

Kobaltinatriumnitrit. a) $Co_2(NO_2)_6 . 4NaNO_2 + H_2O$ erhielt Sadtler (Sill. [2] **49**. 196) durch Zusatz von überschüssigem sehr konz. $NaNO_2$ zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von $CoCl_2$ als gelbbraune Ausscheidung, und aus der Mutterlauge, nachdem die Entwickelung von NO nachgelassen, auf weiteren Zusatz von $NaNO_2$.

b) $Co_2(NO_2)_6 . 6NaNO_2 + H_2O$, gelbe, schwer zu reinigende Fällung.

Kobaltikaliumbleinitrit $2Co_2O_3 . 10N_2O_3 . 3K_2O . 3PbO + 4H_2O$ entsteht nach Stromeyer durch Zusammenbringen der Lsgn. von 3 MG. $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 1 MG. $CoSO_4$, Filtr. und Zusatz von KNO_2 und Essigsäure oder HNO_2 zum Filtr.

Neutrales Kobaltonitrat $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ entsteht durch Lösen von Co, CoO, $Co_2(OH)_6$, $CoCO_3$ in HNO_3 und scheidet sich bei langsamem Verdunsten oder Erkalten der konz. Lsg. in rothen Säulen oder monoklinen Tafeln oder als verworrene Krystallmasse aus (Millon, C. r. **14**. 905; Marignac, J. **1856**. 398). In feuchter Luft zerfliesslich (Millon), in trockener haltbar (Marignac). Schmilzt unter 100^0 zu einer bei stärkerem Erhitzen dicklich und grün werdenden Flüss., welche bei weiterer Steigerung der T. Stickoxyde entwickelt und Co_2O_3 hinterlässt. SG. 1,83 (Marignac). Verliert im Vakuum neben H_2SO_4 1 Mol. H_2O (Frémy).

Basische Kobaltonitrate. a) $6CoO . N_2O_5 . 5H_2O$ entsteht als blauer Niederschlag auf Zusatz von überschüssigem NH_3 zu einer Lsg. von $Co(NO_3)_2$ bei völligem Ausschluss der Luft. Wird an der Luft durch Oxydation grün, dann gelb (Winkelblech, A. **13**. 155).

b) $4CoO . N_2O_5 . 6H_2O$ erhielt Habermann in analoger Weise bei Anwendung heisser Lsgn. (M. **5**. 432).

Kobaltonitratammoniak $Co(NO_3)_6 . 6NH_3$ fällt unmittelbar nachdem sich bei Zusatz von überschüssigem NH_3 das blaue, basische Nitrat zu einer weinrothen Flüss. gelöst, in Form rosenrother Krystalle, welche rasch zwischen Papier gepresst und im Vakuum getrocknet werden. Nimmt an der Luft unter Bräunung O auf, wird durch H_2O zu basischem Kobaltonitrat zersetzt (Frémy, A. ch. [3] **35**. 257; vergl. Thénard, Scher. J. **10**. 426).

Kobalt und Phosphor.

Kobaltphosphide. a) Co_4P_3 erhielt Schrötter (A. W. 2. 304; J. **1849**. 246) durch Ueberleiten von P-Dampf über eben rothglühendes, mittelst H reduzirtes Co als kryst., weissgraue Masse von starkem Metallglanze und SG. 5,62. Die Vereinigung von P und Co fand unter schwacher Feuererscheinung statt.

b) Co_3P_2 erhielt Rose (P. A. **24**. 332) durch Glühen von $Co_3(PO_4)_2$ im H-Strome als schwarzes Pulver, als graue, nicht in HCl, leicht in HNO_3 lösl. Substanz bei Einwirkung von PH_3 auf erh. $CoCl_2$.

Pelletier gewann durch Glühen von 1 Thl. Co mit 1 Thl. glasiger Phosphorsäure und 0,06 Kohle eine bläulichweisse, metallglänzende, spröde Masse von nadelig-kryst. Struktur mit 6 % P und eine ähnliche Substanz, indem er mit glühendem Co Stücke von P zusammenbrachte. Berthier stellte ein leicht schmelzbares, sehr sprödes, weisses, nicht magnetisches Kobaltphosphid dar, indem er ein Gemenge von 7 Thln. Co oder Co_3O_4, 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarz und 1 Thl. Kohle 1 Stunde im Gebläsefeuer erh. In den Höhlungen der geschmolzenen Masse fanden sich mitunter nadelförmige Krystalle.

Kobaltohypophosphit $Co(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$ aus $Co(OH)_2$ und der wässerigen Säure (Rose, P. A. **12**. 87) oder aus $CoSO_4$ und $Ba(H_2PO_2)_2$ (Wurtz, A. ch. [3] **16**. 197). Die erhaltenen Lsgn. werden im Vakuum verdampft. Rothe, an der Luft verwitternde Octaëder, isomorph mit dem analogen Mg-Salze. Entwickelt beim Erhitzen PH_3 und H und hinterlässt einen Rückstand von der beiläufigen Zusammensetzung $5CoO.3P_2O_5$.

Kobaltocalciumhypophosphit $Co(H_2PO_2)_2.2Ca(H_2PO_2)_2 + 2H_2O$. Ueberschüssige Lsg. von $Ca(H_2PO_2)_2$ wird mit CoC_2O_4 gekocht, das Filtr. vom CaC_2O_4 bis zur Kryst. eingedampft. Scheidet sich beim Erkalten als rothe, leicht verwitternde Octaëder aus (Rose, P. A. **12**. 295).

Kobaltophosphit $CoHPO_3 + 2H_2O$, blassrother Niederschlag durch Ammoniumphosphit aus $CoCl_2$ (Rose, P. A. **9**. 40) oder Eintragen von Kobaltokarbonat in die Lsg. von PCl_3 in H_2O, partielles Neutralisiren mit Na_2CO_3 und Erhitzen der Flüss. Wird beim Erhitzen auf 250° H_2O-frei und blau. Gibt beim Glühen P-freien H und hinterlässt CoP und Kobaltopyrophosphat: $7CoHPO_3 = 7H + CoP + 3Co_2P_2O_7$ (Rammelsberg, P. A. **131**. 372).

Neutrales Kobaltoorthophosphat $Co_3(PO_4)_2 + 2H_2O$ wird durch Erhitzen des sekundären Orthophosphats mit H_2O auf 250° oder des primären mit $Co(NO_3)_2$ (Debray, A. ch. **61**. 438) oder aus Kobaltoammoniumphosphat durch Kochen mit H_2O (Chancel, Précis d'analyse chim. Paris 1862. **1**. 263), in diesem Falle immer NH_3-haltig (Debray, J. **1864**. 130), gewonnen. Mit 8 Mol. H_2O erhält man es durch Fällung von $Co(H_2PO_4)_2$ mit Alk. (Reynoso, C. r. **34**. 795), auch ist es im rosenrothen Kobaltoorthophosphat des Handels, dem „sächsischen Kobaltoxyd P.K.O.“, enthalten (Reitler, Pharm. Viertelj. **7**. 264). Die lilafarbigen Flocken, welche durch Na_2HPO_4 aus Kobaltosalzlsgn. gefällt werden und beim Erhitzen sich violettblau färben, sind gleichfalls

tertiäres Orthophosphat (H. Rose, Salvetat, C. r. **48.** 295). In rosenrothen Octaëdern entsteht das neutrale Phosphat auch beim 6stündigen Erhitzen von Kobaltopyrophosphat mit H_2O auf 280° (Reynoso).

Sekundäres Kobaltoorthophosphat $CoHPO_4 + 3H_2O$ scheidet sich nach Debray beim Kochen einer sauren Lsg. von Kobaltokarbonat in H_3PO_4 oder einer Lsg. von primärem Calciumphosphat mit einem Kobaltosalze aus. Bödeker (A. **94.** 357) erhielt das Salz $2CoHPO_4 + 5H_2O$, als er durch Na_2HPO_4 gefälltes Kobaltophosphat mit einer gleichen Menge desselben, aber in HCl eben gelösten Niederschlages längere Zeit digerirte, in violettrothen, kugeligen Aggregaten zarter Krystallblättchen.

Primäres Kobaltoorthophosphat $Co(H_2PO_4)_2$ wurde von Reynoso durch Erhitzen von Kobaltopyrophosphat mit H_2O auf 280° neben sich ausscheidendem tertiärem Salze als Lsg. erhalten, die das Salz amorph hinterliess (s. o.).

Kaliumkobaltoorthophosphate: $2K_3PO_4 . Co_3(PO_4)_2$, durch Schmelzen von CoO mit KPO_3, — $CoKPO_4$, durch Schmelzen von überschüssigem CoO mit $K_4P_2O_7$ (Ouvrard, C. r. **106.** 1729) erhalten; isomorph mit dem analogen Ni-Salze.

Natriumkobaltoorthophosphate: $CoNaPO_4$, durch Schmelzen von $NaPO_3$ mit überschüssigem CoO (Ouvrard), isomorph mit dem analogen Ni-Salze. — $Co_3(PO_4)_2 . 2Na_2HPO_4 + 8H_2O$ bildet sich in blauen, platten Krystallen durch 20tägige Digestion des durch Na_2HPO_4 in Kobaltosalzlsgn. erzeugten Niederschlages mit überschüssigem Na_2HPO_4 bei 80° (Debray, J. Pharm. [3] **46.** 119).

Ammoniumkobaltoorthophosphate: $Co(NH_4)PO_4 + H_2O$ entsteht durch Digestion eines lösl. Kobaltosalzes mit überschüssigem Ammoniumphosphat bei 80°. Perlglänzende Krystalle; gegen kochendes H_2O beständig (Debray, J. **1864.** 130). — Bei gewöhnlicher T. erhält man durch Ammoniumphosphat einen blauvioletten, gallertigen, bei längerem Verweilen in der Flüss., namentlich bei öfterem Schütteln rosenroth und kryst. werdenden Niederschlag von $Co(NH_4)PO_4 + 12H_2O$. Wandelt sich beim Kochen mit H_2O in $Co_3(PO_4)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$ und NH_3 um (Chancel). — Das Salz mit 12 Mol. H_2O geht bei 8tägiger Digestion mit konz. saurer Lsg. von Ammoniumphosphat in $CoNH_4PO_4 . (NH_4)H_2PO_4 + 4H_2O$ über; grosse, unlösl. Krystalle von rosenrother Farbe (Debray).

Kobaltozinkorthophosphat $Zn_3(PO_4)_2 . Co_3(PO_4)_2 + 12H_2O$ entsteht durch Zusatz von $ZnSO_4$, dann $CoSO_4$ zu einer Lsg. von Na_2HPO_4. Nach dem Waschen dunkelblau mit einem Stich ins Rothe, geglüht reinblau. Löst sich in konz. KOH-Lsg. zu einer dunkelblauen Flüss., welche beim Verdünnen $Co(OH)_2$ fallen lässt. Der noch in der Fällungslauge befindliche, anfangs grüne, auf weiteren Zusatz blaue Niederschlag wird, so oft ein Ueberschuss von $ZnSO_4$ zugegeben wird, immer wieder grün, so oft überschüssiges $CoSO_4$ dazu kommt, immer wieder blau. Dient mit Bleiglas und CoO zusammengeschmolzen als Porzellanfarbe (Gentele).

Kobaltopyrophosphat erhielt Stromeyer als einen im Ueberschusse des $Na_4P_2O_7$ lösl. Niederschlag.

Natriumkobaltopyrophosphat $4Na_4P_2O_7 . 5Co_2P_2O_7$, durch Schmelzen von CoO mit $NaPO_3$ (Ouvrard, C. r. **106.** 1729) erhalten; Kryst.,

isomorph mit dem analogen Ni-Salze. — $Co_{10}Na_{16}(P_2O_7)_9$ erhielt Wallroth (Bl. [2] 39. 316) durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit CoO in kirschrothen, zu einem blauen Glase schmelzenden Prismen.

Kobaltometapyrophosphat $Co_3P_4O_{13} = Co_2P_2O_7 . Ca(PO_3)_2$ (Verbindung oder Gemenge?) hinterbleibt als violettes Pulver beim Glühen von ²/₃ ges. Luteokobaltphosphat. — $Co_6P_{10}O_{31} = Co_2P_2O_7 + 4Co(PO_3)_2$ soll beim Glühen des Luteokobaltorthometaphosphats von Gibbs und Genth (siehe S. 464) als smalteblaue Masse hinterbleiben (Braun). Da aber nach Jörgensen das erwähnte Luteosalz Natriumluteokobaltpyrophosphat ist, wird wohl auch dem Glührückstande eine andere Zusammensetzung zukommen.

Kobaltomonometaphosphat $Co(PO_3)_2$. $CoSO_4$ wird mit überschüssiger Phosphorsäure nach Wegdampfen des H_2O im Tiegel auf 316° erh., wobei sich das Salz als rosenrothes in H_2O und verd. Säuren unlösl., in konzentrirterer H_2SO_4 lösl. kryst. Pulver abscheidet (Madrell, A. 58. 61).

Natriumkobaltomonometaphosphat $2NaPO_3 . Co(PO_3)_2$ erhielt Madrell wie das vorhergehende Salz bei Anwendung einer Phosphorsäure, welche Na und Mg enthielt.

Kobaltodimetaphosphat $Co(P_2O_6)_2$ hinterbleibt als blauer Rückstand beim Glühen von neutralem Pentaminroseokobaltophosphat (Braun).

Kobaltohexametaphosphat wird als rother, beim Schütteln zu Oeltröpfchen sich zusammenballender Niederschlag erhalten, wenn man einer Lsg. von $CoSO_4$ Natriumhexametaphosphat zufügt. Entsteht nicht aus $CoCl_2$. Unlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels (H. Rose, Traité de chim. anal. Paris 1859. **1**. 535).

Kobalt und Arsen.

Eine Verbindung beider Elemente $CoAs_3$ ist der Arsenikkobaltkies (Skutterudit, Tesseralkies); der Speiskobalt, wesentlich $CoAs_2$, enthält wechselnde Mengen von Fe, Ni und S.

Co und As vereinigen sich beim Erhitzen direkt unter Feuererscheinung (Gehlen).

Kobaltoarsenite. Kaliumarsenit fällt aus Kobaltosalzlsgn. einen rosenrothen, beim Trocknen dunkel und hornartig werdenden Niederschlag (Proust), bei Anwendung von $K_4As_2O_5$ von der Zusammensetzung $Co_2As_2O_5$ (Girard, C. r. **34**. 918). Durch arsenigsaures Alkali entsteht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali in Kobaltosalzlsgn. keine Fällung (Reynoso, J. **1850**. 317).

Halbgesättigtes Arsenit $Co_3(AsO_3)_4 + 4H_2O$ entsteht nach Girard (l. c.) bei raschem Eingiessen einer Lsg. von Kaliumarsenit in eine viel NH_4Cl enthaltende Lsg. von $CoCl_2$ unter gleichzeitiger Bildung von NH_3 als Anfangs blassrosenrother, bald nachdunkelnder und dichter werdender Niederschlag.

Kobaltoarseniate. $Co_3(As_3O_4)_2 + 8H_2O$ findet sich natürlich als Erythrin oder Kobaltblüthe. Neutrales Salz wird durch Fällung einer Kobaltosalzlsg. mit Natriumarseniat als pfirsichblüthrother Niederschlag, beim Trocknen nachdunkelnd und hornartig werdend, erhalten.

Basisches Kobaltoarseniat $Co_4As_2O_9$ wird aus der Lsg. von Kobaltoarseniat in HNO_3 durch Na_2CO_3 gefällt. Im Porzellanofen geschmolzen erstarrt es kryst., theilweise zu schönen, geraden, dunkelblauen Prismen, welche rosenrothes Pulver liefern (Gentele, J. **1851**. 359). — Das unter dem Namen „Chaux métallique" gehende Handelsprodukt ist basisches Kobaltoarseniat, welches auf zweierlei Weise bereitet wird. Man stellt entweder durch wiederholtes Schmelzen von Speiskobalt mit Pottasche, bei der ersten Schmelze auch Quarzsand, Fe- und S-freies Arsenkobalt her und unterwirft dieses einer oxydirenden Röstung oder man löst Speiskobalt in HNO_3, fällt mit Pottaschelsg. so lange noch weisses Ferriarseniat sich abscheidet, trennt von dieser ersten Fällungsfraktion und versetzt die Flüss. so lange mit neuer Pottaschelsg., als noch ein Niederschlag herausfällt. — Durch Erhitzen einer Lsg. von Kobaltnitrat mit einer solchen von Na_3AsO_4 entsteht das basische Salz $CoAsO_4 . CoOH$ in dichroïtischen, blauviolettrothen, rhombischen Prismen (Coloriano, C. r. **103**. 273).

Saures Kobaltoarseniat, sternförmige und kugelige Aggregate pfirsichblüthrother Nadeln, durch Verdunstung einer Lsg. von $Co(OH)_2$ in H_3AsO_4 im Vakuum erhalten. In H_2O lösl. (Kersten, P. A. **60**. 266). — Das saure Arseniat $5CoO . 2As_2O_5 . 3H_2O$ erhielt Coloriano (l. c.) durch Erhitzen einer Lsg. von Kobaltkarbonat in überschüssiger Arsensäure auf 235° in röthlichen Nadeln.

Schwefelarsenkobalt CoAsS findet sich natürlich als Kobaltit, Glanzkobalt. — $2CoS . As_2S_3$ (?), dunkler Niederschlag, im Ueberschusse des fällenden $Na_4As_2S_5$ lösl. (Berzelius). — $2CoS . As_2S_5$ (?), dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschusse der zur Fällung verwendeten Lsg. von $Na_4As_2S_7$ mit brauner Farbe lösl. (Berzelius).

Kobalt und Antimon

verbinden sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu einer gesinterten, eisengrauen Masse (Gehlen).

Kobaltoantimonit, blassvioletter, voluminöser Niederschlag; wird beim Erhitzen vorübergehend schwarzgrün unter Verlust von H_2O, erglimmt dann und ist nun weiss (Berzelius).

Kobaltometantimoniat. a) $Co(SbO_3)_2 + 7H_2O$ fällt sofort aus einer Lsg. von $CoSO_4$ durch $NaSbO_3$ in der Siedhitze als flockiger, rosenrother Niederschlag. — b) Aus der Mutterlauge von a) scheidet sich im Verlaufe mehrerer Tage $Co(SbO_3)_2 + 12H_2O$ aus. Beide Salze verlieren beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung das H_2O; dabei wird a) hellgrün, b) grünschwarz (Heffter, P. A. **86**. 448; vergl. Berzelius).

Kobaltosulfantimoniat $Co_3(SbS_4)_2$, durch Fällung eines Kobaltosalzes durch Na_3SbS_4 als schwarzer Niederschlag erhalten (Rammelsberg, P. A. **52**. 236).

Kobalt und Wismuth.

$Co_3As_6Bi_4S_4$ findet sich natürlich als Alloklasit.

Kobalt und Kohlenstoff.

Kohlenstoffkobalt mit 4% C, sehr hart und spröde, magnetisch wie Stahl. wismuthfarbig, SG. 8,43, erhielt Thompson (Ch. C. **1863**. 956) durch 6stündiges Glühen von Kobaltoxyd mit Weinstein im geschlossenen Kohlentiegel.

Neutrales Kobaltokarbonat. $CoCO_3$, hellrothes Pulver, mikroskopische Rhomboëder, in der Kälte unlösl. in starker NOH_3 oder HCl. Entsteht aus $CoCl_2$ und $CaCO_3$ bei 150° oder aus $CoCl_2$ und einer mit CO_2 ges. Lsg. von $NaHCO_3$ bei 140° (Sénarmont, A. ch. [3] **30**. 129). — $3CoCO_3 + 2H_2O$ entsteht allmählich aus einem Ammoniumkobaltokarbonat, welches sich nach Lsg. des gefällten Kobaltkarbonats in $(NH_4)HCO_3$ in Blättchen abscheidet, oder in Form eines violettrothen, dichten Pulvers bei 20 bis 25° aus $CoCO_3 + 6H_2O$ innerhalb der Bildungsflüss. Letzteres bildet sich in mikroskopischen, an den Enden zugeschärften Prismen, wenn der beim Zusammentreffen der Lsg. von Kobaltonitrat mit einer freie CO_2 enthaltenden Lsg. von $NaHCO_3$ entstehende, Anfangs amorphe Niederschlag in der Flüss. bei Winterkälte verbleibt (St. Claire-Deville, A. ch. [3] **33**. 95; **35**. 446). — H_2O-haltiges $CoCO_3$ findet sich natürlich als Remingtonit.

Saures Kobaltokarbonat ist nur in Form der leicht zersetzlichen Lsg. bekannt, die man durch Lösen von $CoCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O erhält.

Basische Kobaltkarbonate. a) $3CoO.CoCO_3 + 4H_2O$ oder $CoCO_3.3Co(OH)_2 + H_2O$, dunkelblauer Niederschlag, durch Fällung von CoX_2 mit überschüssigem Na_2CO_3 und halbstündiges Kochen erhalten, verfärbt sich an der Luft gegen Grün, ist dann Na-haltig und entwickelt mit HCl Cl (Beetz). — b) $CoCO_3.2CoO.3H_2O = CoCO_3.2Co(OH)_2 + H_2O$ entsteht beim Mischen kochender verd. Lsgn. gleicher MG. $CoSO_4$ und Na_2CO_3 und Trocknen des heiss gewaschenen violetten Niederschlages. bei 100° (H. Rose, P. A. **84**. 551). — c) $2CoCO_3.3CoO.4H_2O = 2CoCO_3.3Co(OH)_2 + H_2O$ fällt durch die berechnete Menge Na_2CO_3 aus Lsgn. von CoX_2 in der Siedehitze als pfirsichblüthrother Niederschlag (Beetz; Winkelblech, Setterberg, P. A. **19**. 55). — d) $2CoCO_3.2CoO.5H_2O = 2CoCO_3.2Co(OH)_2 + 3H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Lsg. von CoX_2 mit gelöstem $NaHCO_3$; verwandelt sich in Berührung mit H_2O, namentlich in der Wärme, in das Salz c) (Beetz, Braun, Fr. **6**. 76).

Kaliumkobaltokarbonat $K_2CO_3.CoCO_3 + 4H_2O$ scheidet sich aus Lsgn. von $Co(NO_3)_2$ durch überschüssiges ⅔ gesätt. Kaliumkarbonat Anfangs als rosenrother Niederschlag aus, welcher bei mehrtägigem Verweilen in der Flüss. sich in anscheinend quadratische Prismen umwandelt. Isomorph mit dem analogen Ni-Salze (St. Claire-Deville, A. ch. [3] **33**. 90).

Kaliumbikarbonatkobaltokarbonat $2KHCO_3.2CoCO_3 + 8H_2O$ entsteht wie das vorhergehende Salz bei Anwendung von $KHCO_3$; rosenrothe, durch H_2O zersetzbare Krystalle (St. Claire-Deville; Rose, P. A. **84**. 547).

Natriumkobaltokarbonate. $Na_2CO_3 . CoCO_3 + 4H_2O$ und $Na_2CO_3 . CoCO_3 + 10H_2O$ entstehen gleichzeitig durch Zusatz eines Ueberschusses von 2/3 ges. Natriumkarbonat zu einer Lsg. von $Co(NO_3)_2$. Das Salz mit $4H_2O$ bildet glänzende, karminrothe, monokline Krystalle mit einem Stich ins Violette, zersetzt sich mit H_2O. Das H_2O-reichere Salz bildet viel dunklere, rothe, würfelförmige Rhomboëder, wird durch H_2O sofort undurchsichtig.

Kobaltocyanid $Co(CN)_2 + 3H_2O$ (lufttrocken) entsteht durch Einwirkung von HCN auf $CoCO_3$ oder durch Fällung von $Co(C_2H_3O_2)_2$ mit HCN oder KCN als braungelber oder fleischfarbiger Niederschlag. Enthält neben H_2SO_4 getrocknet 2 Mol. H_2O (Rammelsberg, Zwenger, A. 62. 157). Wird bei 280° unter Verlust des H_2O dauernd blau. Auch der noch in der Flüss. befindliche Niederschlag wird beim Erhitzen blau, beim Erkalten jedoch wieder braun. Unlösl. in verd. Säuren, llösl. in NH_3 und in Lsg. von KCN. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft.

Kobalticyanid ist für sich nicht bekannt.

Die Doppelcyanide des Co sind den Ferro- und Ferricyaniden vollkommen analog und ähnlich wie diese auf Metallcyanwasserstoffsäuren zurückzuführen; es sind dies die Kobalto- und Kobalticyanwasserstoffsäuren.

Kobaltocyanwasserstoffsäure ist im freien Zustande nicht bekannt.

Kobaltocyankalium $K_4Co(CN)_6$. Frisch gefälltes $Co(CN)_2$ wird in überschüssiger konz. Lsg. von KCN bei Eiskälte gelöst, die rothe Flüss. mit Alk. gefällt, die gewaschene und trocken gewordene Fällung in wenig H_2O gelöst und stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Salz in dunkelamethystfarbigen Krystallen aus, welche jedoch an der Luft bald roth werden. Entsteht auch aus Kobalticyankalium durch Natriumamalgam. Zerfliesslich, unlösl. in Alk. oder Ae., sehr veränderlich. Geht namentlich in verd. oder alkalischer Lsg. unter Abscheidungen von $Co_2(OH)_6$ und Aufnahme von O in Kobalticyankalium über. Dies geschieht auch bei Abschluss von Luft durch Erhitzen der Lsg., indem sich H entwickelt (Decamps). — $KCo(CN)_3$, wahrscheinlich

Kobaltokaliumkobaltocyanid $CoK_2[Co(CN)_6]$ bildet sich als grünes Pulver, wenn man eine Lsg. von $Co(NO_3)_2$ mit viel KOH und dann mit KCN versetzt. Unlösl. in H_2O, lösl. in KCN. Entsteht auch durch Fällung von $Co(NO_3)_2$ mit $K_4Co(CN)_6$ (Descamps, Bl. **31.** 51; C. r. **67.** 331; **87.** 1039; Z. **1868.** 592; B. **1879.** 361).

Kobaltocyannatrium. Rothe Krystalle.

Kobaltocyanbaryum. Rothe Krystalle.

Die nachfolgenden Kobaltocyanide werden aus den entsprechenden Metallsalzlsgn. durch Fällung mit $K_4Co(CN)_6$ erhalten: Zinksalz röthlich, Cadmiumsalz rosenroth, Bleisalz gelb, Mercurisalz orange, Manganosalz fleischfarben.

Kobalticyanwasserstoff $[H_3Co(CN)_6]_2 + H_2O$ (bei 100°) aus in H_2O suspendirtem Kobalticyankupfer oder -blei und H_2S und Abdampfen oder aus Kobalticyankalium durch HNO_3 freigemacht, durch Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alk. isolirt. Farblose, stark saure, nadelige Krystalle, sehr zerfliesslich, llösl. in Alk. und in H_2O, unlösl. in Ae. Sehr beständig, bleibt beim Kochen mit H_2O, HCl oder selbst rauchender HNO_3 unverändert, konzentrirtere H_2SO_4

bildet beim Erwärmen Kobaltcyanürcyanid. Trocken erh. gibt Kobalticyanwasserstoff oberhalb 100° HCN ab, wird bei 190° grün, bei 250° blau, bei höherer T. entweicht $(NH_4)CN$ und Ammoniumkarbonat (?), und schliesslich entsteht unter lebhaftem Funkensprühen voluminöses schwarzes Kohlenstoffkobalt, dessen C sehr schwer verbrennlich ist. Die Lsg. löst Fe und Zn unter Entwickelung von H und zersetzt mit Leichtigkeit Karbonate (Zwenger, A. **62**. 157).

Die Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure entstehen entweder — so die Alkalisalze — durch Einwirkung der entsprechenden Metallcyanide auf $Co(CN)_2$ unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs oder aus den Alkalisalzen durch Fällung, so die Salze des Cu, Ag, Co und Ni, oder durch Neutralisation der freien Säure durch die entsprechenden Metallhydroxyde, -oxyde und -karbonate, so die Salze des Na, NH_4, Ca, Sr, oder werden durch Umsetzung der Metallsulfate mit Kobalticyanbaryum dargestellt. Das Co ist in der Kobalticyanwasserstoffsäure und ihren Salzen durch die gewöhnlichen Reaktionen (siehe III. S. 394) nicht nachweisbar. Die Verbindungen dieser Reihe wurden zuerst von L. Gmelin dargestellt und in der Folge von Zwenger und von Wesselsky (B. **1869**. 588) untersucht.

Kobalticyankalium $K_3Co(CN)_6$. Eine Lsg. von $Co(CN)_2$ in überschüssigem KCN wird bei Luftzutritt eingedampft: $8KCN + 2Co(CN)_2 + H_2O + O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH$ (Zwenger). Behufs Reinigung werden die ausgeschiedenen Krystalle in möglichst wenig H_2O gelöst, etwa vorhandenes K_2CO_3 und KCN durch Zusatz von Essigsäure zersetzt und das Kobalticyankalium durch Zusatz von Alk. gefällt. Christensen (J. pr. [2] **31**. 163) löst 30 g Kobaltkarbonat in Essigsäure und giesst diese Lsg. nach Filtration und Eindampfen in eine warme Lsg. von 120 g KCN von 98% Gehalt in 400 ccm H_2O, leitet Luft durch und verfährt dann wie Zwenger. Durchsichtige, blassgelbe, monokline (Topsoë) Krystalle, isomorph mit Ferricyankalium, SG. 1,906 (Bödeker), sehr llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Scheidet auf Zusatz von konz. HCl oder HNO_3 Kobalticyanwasserstoff ab, bei der Elektrolyse einen rothen pulverigen Körper, welcher dem Berlinerblau entspricht, später einen blauen Niederschlag und schliesslich schwarzes Kobaltoxyd (Schlagdenhauffen). Im trockenen Zustande erh. schmilzt es zu einer dunkelolivengrünen Masse, indem es N und CN entwickelt und schliesslich KCN und Kohlenstoffkobalt hinterlässt. Konz. H_2SO_4 bildet CO, CO_2, SO_2, $CoSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$. Cl scheidet aus der wässerigen Lsg. $Co_2(OH)_6$ ab. KOH und HgO sind ohne Einwirkung.

Kobalticyannatrium $Na_3Co(CN)_6 + 2H_2O$, lange, durchsichtige Nadeln, verliert das H_2O bei 100°, sehr llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. (Zwenger, Wesselsky).

Kobalticyanammonium $[(NH_4)_3Co(CN)_6]_2 + H_2O$, farblose oder blassgelbe vierseitige Tafeln, llösl. in H_2O, merklich lösl. in Alk. Zersetzt sich bei 225°, indem NH_4CN und Ammoniumkarbonat entweichen (Wesselsky).

Kobalticyannatriumammonium $Na(NH_4)_2Co(CN)_6$ entsteht beim Eindampfen gemischter Lsgn. des Na- und NH_4-Salzes; relativ schwer lösl. (Wesselsky).

Kobalticyancalcium von Wesselsky nur in Lsg. durch Neutralisation von $H_3Co(CN)_6$ mit $CaCO_3$ dargestellt.

Calciumammoniumkobalticyanid $CaNH_4Co(CN)_6 + 10H_2O$ aus den gemischten Lsgn. der einfachen Salze (Wesselsky).

Strontiumkobalticyanid $Sr_3[Co(CN)_6]_2 + 20H_2O$ aus der freien Säure und $SrCO_3$; grosse, blassgelbe Krystalle (Zwenger, Wesselsky).

Strontiumkaliumkobalticyanid $SrKCo(CN)_6 + 9H_2O$ (Wesselsky).

Strontiumammoniumkobalticyanid $Sr(NH_4)Co(CN)_6 + 10H_2O$ (Wesselsky).

Baryumkobalticyanid $Ba_3[Co(CN)_6]_2 + 20H_2O$ (lufttrocken, Zwenger) oder mit $22H_2O$ (Wesselsky). Die freie Säure wird mit $BaCO_3$ neutralisirt oder das Cu-Salz mit $Ba(OH)_2$ zersetzt (Zwenger). In eine Lsg. von 2 MG. $CoSO_4$ werden 4 MG. $BaCO_3$ eingetragen, HCN eingeleitet und filtr. (Wesselsky). Blassgelbe (Wesselsky) oder farblose (Zwenger), durchsichtige Prismen, llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Verwittert an der Luft, verliert bei 100° 16 Mol. H_2O.

Die nachfolgenden Doppelsalze wurden von Wesselsky aus den gemischten Lsgn. der einfachen Salze erhalten.

$Ba_3[Co(CN)_6]_2.BaCl_2 + 16H_2O$, ziemlich schwer lösl.

$Ba_3[Co(CN)_6]_2Ba(OH)_2$, grosse, blassgelbe Krystalle, zieht an der Luft CO_2 an und gibt $BaCO_3$ u. s. w.

$Ba(NH_4)Co(CN)_6 + H_2O$, **$BaKCo(CN)_6 + 11H_2O$**, **$BaLiCo(CN)_6 + 15H_2O$**, besonders llösl.

Bleikobalticyanid $Pb_3[Co(CN)_6]_2 + 4H_2O$ (lufttrocken, Zwenger), perlmutterglänzende Blättchen, llösl. in H_2O, unlösl. in Alk., verliert bei 100° 3 Mol. H_2O. Aus der wässerigen Lsg. fällt NH_3 das basische Salz $Pb_3[Co(CN)_6]_2.3PbO.3Pb(OH)_2$. Nach Schuler (J. **1879**. 325) ist das Bleisalz $Pb_3[Co(CN)_6]_2 + 7H_2O$, gibt an der Luft 3 Mol. H_2O ab und bildet gelbe Prismen, löst sich bei 18° in 1,77, bei 19° in 1,63 Thln. H_2O. — 1 Thl. des Bleisalzes, 2,5 Thle. H_2O und 5 Thle. Bleiessiglsg. gekocht liefern das basische Salz $Pb_3[Co(CN)_6]_2 .3Pb(OH)_2 + 11H_2O$ in kleinen, würfeligen, blassgelben, glasglänzenden Krystallen. — Aus gemischten heissen Lsgn. von Kobalticyanblei und $Pb(NO_3)_2$ scheidet sich das Salz $Pb_3[Co(CN)_6]_2.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ in farblosen, glasglänzenden Nadeln ab, lösl. bei 18° in 16,91 Thln. H_2O.

Aus gemischten Lsgn. der einfachen Verbindungen erhielt Schuler die Doppelsalze **$PbKCo(CN)_6 + 3H_2O$**, glänzende, sechsseitige Tafeln, bei 18° lösl. in 6,74 Thln. H_2O und **$Pb(NH_4)Co(CN)_6 + 3H_2O$**, lösl. bei 19° in 8,31 Thln. H_2O.

Cuprikobalticyanid $Cu_3[Co(CN)_6]_2 7H_2O$, amorpher, hellbrauner Niederschlag; unlösl. in H_2O und verd. Säuren, llösl. in NH_3. Die blaue ammoniakalische Lsg. scheidet beim Abdampfen $Cu_3[Co(CN)_6]_2.(NH_3)_4 + 2H_2O$ aus. Diese Verbindung ist in H_2O llösl., wird daraus durch Alk. gefällt und verliert an der Luft und beim Erhitzen NH_3.

Silberkobalticyanid $Ag_3Co(CN)_6$, weisser, käsiger Niederschlag, lichtbeständig, unlösl. in H_2O und in verd. Säuren. In ammoniakalischer Lsg. langsam verdampft, liefert es $[Ag_3Co(CN)_6.NH_3]_2 + H_2O$ in farblosen, in H_2O unlösl. Krystallen.

Kobaltokobalticyanid, Kobaltcyanürcyanid $Co_3[Co(CN)_6]_2 + 14H_2O$ wird aus Kaliumkobalticyanidlsg. oder einer Lsg. von $H_3Co(CN)_6$ durch $CoSO_4$ hellroth gefällt; unlösl. in H_2O und in verd. Säuren. Wird bei Einwirkung konzentrirterer Säuren oder beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von H_2O blau, an der Luft durch

Aufnahme von H_2O wieder roth. NH_3 löst mit röthlicher Farbe unter Hinterlassung eines grünen Rückstandes. Wird durch HgO nicht zerlegt. KOH scheidet $Co(OH)_2$ ab (Zwenger). — Beim Erhitzen von $H_3Co(CN)_6$ mit mässig konz. H_2SO_4 entsteht Kobaltokobalticyanid mit $12H_2O$ (Zwenger).

Kobaltoferrocyanid $Co_2Fe(CN)_6 + 7H_2O$ wird als grüner Niederschlag aus $H_4Fe(CN)_6$ durch Kobaltosalzlsg. gefällt. Bei Ueberschuss der Ferrocyanwasserstoffsäure soll der graugrüne Niederschlag $2[Co_2Fe(CN)_6].Co_3[Fe(CN)_6]_2$ entstehen. Aus Ferrocyankalium wird durch Kobaltosalzlsgn. entweder $CoK_2Fe(CN)_6$ als dunkelvioletter Niederschlag, oder bei einem Ueberschusse des $K_4Fe(CN)_6$ die blassrothe Verbindung $2Co_2Fe(CN)_6.CoKFe(CN)_6.K_4Fe(CN)_6 + 14H_2O$ gefällt (?) (Wyrubow, J. **1876**. 311).

Kobaltoferricyanid $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ ist ein rothbrauner Niederschlag. Die Verbindung $Co_3[Fe(CN)_6]_2 + 4NH_3 + 6H_2O$, ein braunes Pulver, welches an Säuren alles NH_3 abgibt, entsteht aus Kobaltferrocyanid und wässerigem NH_3 an der Luft (Braun, A. **125**. 164).

Kobaltorhodanid $[Co(CNS)_2]_2 + H_2O$ (Meitzendorff, Berz. J. **23**. 147), dunkelviolette Prismen (Claus, A. **99**. 54). Auf Zusatz einer alkoholischen Lsg. von NH_4CNS zu einer Kobaltlsg. entsteht eine intensiv blaue Flüss. mit charakteristischem Absorptionsspektrum (Qual. Erkennung des Co, Wolff, Fr. **18**. 38). Bezüglich Erkennung von Co neben Fe und Ni vermittelst des charakteristischen Absorptionsspektrums des Kobaltrhodanids siehe Vogel (B. **12**. 2314).

Kobalt und Silicium.

Die beiden Elemente in Mischung auf Weissglut erh. liefern eine gesinterte Masse (Winkler, J. pr. **91**. 204).

Kobaltoorthosilikat Co_2SiO_4 entsteht durch mehrstündiges lebhaftes Rothglühen eines innigen Gemisches von CoO, $CoCl_2$ und eines grossen Ueberschusses von amorphem SiO_2 im Perrot'schen Ofen und Entfernung des Ueberschusses des SiO_2 durch Digestion mit konz. Alkalilauge. Das Silikat bleibt als schön violettes, mit HCl leicht gelatinirendes Pulver vom SG. 4,63 und dem optischen Verhalten des Olivins zurück (Bourgeois, C. r. **108**. 1077). Wasserglas erzeugt in Kobaltosalzlsgn. einen blauen, beim Trocknen blasser werdenden Niederschlag (Fuchs, Kastn. Arch. **5**. 400).

Kaliumkobaltosilikat und **Natriumkobaltosilikat** bilden den blau färbenden Bestandtheil der Smalte. Dieses schöne, blaue Pigment, welches gegenwärtig durch das Ultramarin fast ganz verdrängt ist, wird in den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen der gerösteten Kobalterze — meist Arsenkobalt — mit Quarz und Pottasche, Abschrecken des erhaltenen blauen Glasflusses mit H_2O, Stampfen, Mahlen und Schlemmen gewonnen. Die Smalte kommt in verschieden feinen Sorten in den Handel: die gröbste als Streublau, die mittelfeine als Couleur (C), feinste als Eschel (E). H (Hoch) und B (Böhmisch) bezeichnen Streublau- und Couleursorten von feinerem Korn. Der relative Kobaltgehalt und damit die Tiefe der Färbung, sowie die Reinheit

der Farbe wird durch F (Fein), M (Mittel) und O (Ordinär) bezeichnet. So bedeutet FFFC sehr feine Couleur, FE feine Eschel u. s. w. Die Reinheit der Farbe ist von der Menge der gefärbte Gläser liefernden, das Co begleitenden Schwermetalle Fe, Ni, Cu abhängig. Je weniger davon vorhanden, um so reiner das Blau. Wie viel von den fremden Metallen bei der Herstellung der Smalte sich in regulinischer Form in Verbindung mit Arsen als Kobaltspeise unter dem Kobaltglase ansammelt, hängt vom Arsengehalte und vom Röstungsgrade der verwendeten rohen Kobaltoxyde ab. Man verwendet unvollständig geröstete Erze, welche das leichter oxydirbare Coin den Glasfluss übergehen lassen, während das leichter reduzirbare Ni, Cu, Ag, bei genügendem Arsengehalte als Arsenide sich in die Speise begeben. Zu schwach geröstete Erze geben auch Co an die Speise ab. Am günstigsten ist ein solcher Röstungsgrad, dass die Speise eine kleine Menge Co enthält; dann ist die Smalte sicher frei von dem die Färbung beeinträchtigenden Nickelglas. Grössere, in den Erzen vorhanden gewesene Mengen von Bi finden sich nach der Schmelze als freies Metall unterhalb der Speise. Die Smalte eignet sich wegen ihrer Beständigkeit namentlich zur Wandmalerei mit oder ohne Wasserglas. Zum Bläuen des Papiers hat sie sich weniger geeignet erwiesen als Ultramarin, weil sie sich in der Papiermasse weniger gut vertheilt und weil sie (Berzelius) in Folge ihrer Härte die Federn bald stumpf macht. Bei ihrem Gebrauche ist zu berücksichtigen, dass sie immer mehr oder weniger As enthält, und zwar als arsensaures Kalium und in Form von Partikelchen von Kobaltspeise. Den geringsten Gehalt an As zeigen die feinst geschlämmten Sorten. Ueber Zusammensetzung der Smalte und ihre Fabrikation siehe Ludwig (J. pr. **51.** 136), Tomlinson (Chem. Gaz. **1850.** 121).

Arsensiliciumkobalt $Co_2Si_9As_4$ (?) aus den Bestandtheilen durch Schmelzen unter Kryolith erhalten (Winkler, J. pr. **91.** 208).

Kobalt und Zinn.

Kobaltostannat, bläulicher Niederschlag aus Kobaltosalzlsgn. und Kaliumstannat. Wird beim Weissglühen hellblau (Berzelius). Die für Oel- und Aquarellmalerei benutzte Farbe „Coeruleum", welche auch bei Lampenlicht himmelblau erscheint, ist $CoSnO_3$.

Von Ditte (C. r. **96.** 701) wurde $CoSnO_3 + 6H_2O$ in kleinen, rosenrothen Krystallen erhalten, indem er K_2SnO_3 zu einer ammoniakalischen Co-Lsg. hinzufügte, bis der Niederschlag zu verschwinden aufhörte.

Kobalt und Magnesium.

Co wird aus seinen angesäuerten Lsgn. durch Mg gefällt (Roussin, J. Pharm. [4] 3. 413; vergl. Comaillie, C. r. **63.** 556).

Kobaltoxydulmagnesia ist in der rosenrothen Masse enthalten, welche durch Glühen von MgO mit $Co(NO_3)_2$ entsteht.

Kobalt und Zink.

Kobaltozinkoxyd, Rinmannsgrün, grüner Zinnober, wird durch Glühen von ZnO mit $Co(NO_3)_2$ oder von $Zn(NO_3)_2$ mit $Co(NO_3)_2$ oder eines noch feucht gemischten und dann getrockneten Breis von Zinkweiss und Kobaltkarbonat oder der zusammengefällten Karbonate erhalten. Zur Erhöhung des Glanzes gibt man vor dem Glühen etwas arsenige Säure zu (Wagner, Ch. C. **1856**. 430).

Nach Künzel (Hofmann's Ber. über d. Wiener Weltausstellung **1**. 875) erhält man ein besser deckendes Produkt von der doppelten Farbenintensität durch Glühen eines Gemenges von Zinkweiss und Roseokobaltchlorid bis zur vollständigen Verflüchtigung des $ZnCl_2$.

Kobalt und Kupfer.

Cuprikobaltosulfid $CuS.Co_2S_3$ findet sich natürlich als Carrolit.

Kobalt und Silber.

Silberoxydulkobaltoxyd. Annähernd $Ag_4O.Co_2O_3$ entsteht aus $CoSO_4$ und Ag_2O; schwarzes Pulver. Aus Lsg. von $CoSO_4$ fällt $AgNO_3$ mit wenig NH_3 einen blaugrünlichen, dann schwarzen Niederschlag (H. Rose P. A. **101**. 497); entwickelt mit HCl Cl.

Kobalt und Bor.

Kobaltoborat $Co_3B_4O_9 + 4H_2O$ [oder $2Co(BO_2)_2 + Co(OH)_2 + 3H_2O$] fällt durch Borax aus einer Lsg. von $CoSO_4$ in der Kälte als ein röthlichweisser, nicht ganz unlösl. Niederschlag (Rose).

Kobalt und Aluminium.

Kobaltoaluminat enthält die schönblaue Masse, welche beim Glühen von mit $Co(NO_3)_2$ befeuchteter Thonerde hinterbleibt. Man kann auch die gemischten Lsgn. von Al- und Co-Salzen mit Alkali fällen und den Niederschlag glühen. Nicht magnetisch (Elliot).

Thénard's Blau, Kobaltultramarin, wurde zuerst von Wenzel in Freiburg, dann von Gahn in Fahlun und zum dritten Male von Thénard entdeckt. Dieser Farbstoff wird durch Glühen von Gemengen von Al_2O_3 oder $Al_2(OH)_6$ und Kobaltoarseniat oder -phosphat, gewöhnlich mit etwas HgO, um die reduzirende Wirkung der Flammengase

auszuschliessen, erzeugt. Nach Trommsdorff soll schon eine T. von 112 bis 115° zur Bildung des Thénardsblau hinreichen. Louyet erhielt es (J. pr. 47. 403), indem er $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3$ mit Aluminiumhydroxyd innig mengte und stark glühte.

Magnesiumkobaltaluminat $(MgCo)Al_2O_4$ erhielt Ebelmen durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Al_2O_3, 2,4 Thln. MgO, 0,20 Thln. CoO und 4,7 Thln. B_2O_3 im Platintiegel im Porzellanofen und Ausziehen mit HCl als reguläre, glasritzende Octaëder vom SG. 3,542 bei 19°.

Kobalt und Mangan.

Kobaltomanganit findet sich natürlich als Asbolit oder Erdkobalt.

Kobalt und Eisen.

Ferrikobaltooxyd $Fe_2O_3.CoO$ entsteht durch gemeinsame Fällung von Kobalto- und Ferrisalzlsgn. mit KOH; tiefbrauner Niederschlag, nach dem Trocknen und Glühen tiefschwarz, kryst. und sehr magnetisch (Elliot, Magnetic Combinations, Göttingen 1862. 33).

Arseneisenkobalt $(Co_1Fe_2)As$ bildete sich auf dem Blaufarbenwerke zu Modum (Scheerer und Francis, P. A. 50. 512).

Schwefelarseneisenkobalt findet sich natürlich als Glaukodot.

Arsenkupfereisenkobalt kommt in der Kobaltspeise der Blaufarbenwerke in langen, anscheinend rhombischen Prismen oder in grossen, metallglänzenden Tafeln oder in regulären Octaëdern von verschiedener Zusammensetzung vor (Gurlt, P. A. 50. 513 und Gurlt, Pyrogene Min., Freiberg 1857. 37).

Legirungen des Kobalt

sind nur in geringer Zahl bekannt. Keine von ihnen hat technische Bedeutung.

Co und Sb im Gewichtsverhältnisse 1 : 2 erh., liefern eine zusammengebackene eisengraue Masse (Gehlen).

Co und Sn liefern eine hellviolette, etwas dehnbare Legirung (Gmelin-Kraut 1875. III. 526).

Co und Mg lassen sich nicht zusammenschmelzen Parkinson (J. 1866. 196).

Co und Zn liefern unter Feuererscheinung eine graue, schwammige Masse (Gehlen).

Co und Cu lassen sich leicht legiren. Die Legirungen besitzen rothe Farbe und feinen, seidigen Bruch, an den des reinen Cu erinnernd, sind hämmer- und schmiedbar und lassen sich in der Hitze plattiren, aber nicht härten. Man erhält sie durch Schmelzen der Metalle unter Borax und Holzkohle. In einer der Legirungen fanden sich Co 48,28%

Ni 1,0%, Cu 50,26%, Fe 0,46% (Guillemin, C. r. **101**. 433, Fleitmann).

Co und Hg. Böttger hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lsg. von $CoCl_2$ neben sich ausscheidendem $Co(OH)_2$ ein Kobaltamalgam erhalten welches dickflüssiger als Hg, dem Magneten erst folgt, nachdem ein Theil des Hg durch Erhitzen verflüchtigt worden ist. Nach Schönbein, welcher Kobaltamalgam ebenso wie Eisenamalgam darstellte, bildet dasselbe mit H_2O und Luft geschüttelt, H_2O_2 besonders bei Gegenwart von etwas H_2SO_4. Dancer (J. pr. **17**. 346) erhielt Kobaltamalgam, indem er ein Zinkamalgam mit 14% Zn so oft mit immer erneuter Lsg. von Kobaltchlorürammoniak, $CoCl_2$ oder $CoSO_4$ digerirte, als sich die Kobaltlsg. noch entfärbte und schliesslich alles Zn aus dem Produkte durch verd. H_2SO_4 in der Kochhitze entfernte. Dieses Kobaltamalgam war silberweiss und magnetisch und überzog sich an der Luft mit einem schwarzen Pulver. $Co(NO_3)_2$ erwies sich zur Darstellung von Kobaltamalgam unbrauchbar.

Co mit Al, Quarz und Kryolith reduzirt gibt einen gut geflossenen, speissfärbigen Regulus mit 12 bis 15% Al (Winkler).

Co und Fe lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschweissen (Fleitmann, B. **12**. 2106) und zu sehr harten, zerbrechlichen Legirungen vereinigen. Im Stabeisen finden sich mitunter Spuren von Co (Erdmann, J. **1866**. 239; Weisske, J. **1866**. 240).

Zeisel.

Nickel.

Ni; AG. 58,6: W. 2, 4 (8?).

Geschichtliches. Ni wird von den Chinesen seit den ältesten Zeiten in Form seiner Legirungen benutzt. Mit dem Spottnamen Kupfernickel wurde ein zum ersten Male von Hiärne (1694) erwähntes, anfangs für ein Kupfererz gehaltenes Mineral bezeichnet, weil es gegen die Erwartungen, welche seine äusseren Eigenschaften erweckten, kein Cu lieferte. 1751 zeigte Cronstedt (Abh. der schwed. Ak. d. Wiss. **1751**. 293 und **1754**. 38), dass sich aus einem Erze der Gruben von Helsingland ein sprödes, hartes Metall darstellen lasse und dass dieses am reichlichsten im Kupfernickel enthalten sei, weshalb er es Nickel nannte; dasselbe Metall finde sich in der bei der Fabrikation der Smalte abfallenden Speise hauptsächlich an As gebunden. Erst nach Bergmann's Untersuchungen über Cronstedt's Metall (1775; De niccolo. Opusc. **2**. 231; **3**. 459 und **4**. 374) wurde dieses allgemein als ein eigenthümliches Element angesehen. Mit eingehenderen Untersuchungen über das Ni und seine Verbindungen haben sich von den älteren Chemikern namentlich beschäftigt: Richter (Gehlen A. **2**. 61; **3**. 244 und 444; **5**. 699), Proust (J. Phys **57**. 169; **63**. 442; Gehlen A. **2**. 53; Gehlen A. N. F. **3**. 435) und Tupputi (A. chim. **78**. 133. **79**. 153), ferner Bucholz (Gehlen A. **2**. 282; **3**. 201), Thénard (A. chim. **50**. 117; Gehlen A. **4**. 281), Lampadius (Schw. **10**. 114), Laugier (A. ch. **9**. 267), Berthier (A. ch. **13**. 52; Schw. **28**. 148; A. ch. **33**. 49; Schw. **48**. 262; A. ch. **25**. 94; Schw. **42**. 89), Berzelius (Schw. **32**. 156), Lassaigne (A. ch. **21**. 255), Erdmann (Ueb. d. Nickel u. d. Weisskupfer, Leipzig 1827; J. pr. **7**. 249). Seine Verwendbarkeit zur Herstellung silberähnlicher Legirungen wurde von Geitner in Schneeberg dargethan. Fleitmann erfand seine Verarbeitung zu Blechen und Drähten, Böttger die galvanische Vernickelung, welche indess erst geraume Zeit nachher allgemeiner in Gebrauch kam.

Vorkommen. Sella (C. r. **112**. 171) fand in den goldführenden Sanden des Elvo bei Biella in Piemont Metallkörnchen mit 75,2 % Ni, 26,6 % Fe und Spuren von Co, welche nach ihm nicht unbedingt kosmischen Ursprungs sind. Ni findet sich theils mit Fe legirt, theils als Eisennickelphosphid im Meteoreisen (Näheres hierüber in Büchner.

Die Meteoriten in Sammlungen, Leipzig 1863 und Gmelin-Kraut **1875**. III, 528) in einer Menge von 3 bis 8% neben 0,2 bis 0,1% Co; mit S verbunden, im Millerit NiS_2, in Nickelblende NiS, Kobaltnickelkies $(Ni, Co, Fe)_3S_4$ und in Eisennickelblende (Ni, Fe)S, mit As im Rothnickelkies oder Kupfernickel NiAs, Weissnickelkies oder Chloanthit $NiAs_2$, als Arseniat in der Nickelblüthe $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, mit Sb im Breithauptit, Antimonnickel NiSb, mit As und S im Arsennickelglanz $Ni(AsS)_2$ oder im Gersdorffit, mit Sb und S im Ullmannit, mit Bi und S im Saynit, als Silikat im Rewdanskit $(Ni, Fe, Mg)_3 Si_2O_7 + 2H_2O$ und Garnierit $2(Ni, Mg)_5Si_4O_{13} + 3H_2O$, als Karbonat in Nickelsmaragd, ausserdem ist es in vielen Schwefelkiesen, Braunsteinen, Eisenerzen, im Mansfelder Kupferschiefer, fast immer in den Kobalterzen, in geringeren Mengen zuweilen in Olivinen, Serpentinen, Glimmern enthalten. Nach Cornu (C. r. **86**. 983) ist Ni ein sehr wesentlicher Bestandtheil der Sonnenatmosphäre.

Darstellung. NiO oder das Karbonat wird in Metall übergeführt: durch Glühen im Knallgasgebläse, durch Reduktion mittels H, wobei nach Müller (P. A. **136**. 51) vorerst bei 194° ein Suboxyd, bei 270° bereits pulveriges Metall entsteht, mittelst CO beim Glühen im Porzellanofen (Richter, Gmelin, Liebig und Wöhler [P. A. **21**. 584]). — Zur Reduktion des Oxyds oder Karbonats können auch organische Substanzen, richtiger die aus diesen entstehende Kohle dienen. So haben Berthier und Erdmann aus NiO, Mehl und H_2O einen Teig angefertigt, ihn in Würfel zerschnitten, getrocknet und unter Glaspulver im geschlossenen Kohletiegel im Gebläsefeuer geglüht und so ein geschmolzenes, allerdings C-haltiges Metall, bei niedrigerer T. schwammiges C-armes Ni erhalten. — Auch Nickeloxalat oder Nickelammoniumoxalat liefern unter Glaspulver geschmolzen Ni (Berzelius, Döbereiner). — $NiCl_2$ wird durch Glühen in H in schöne, glänzende Blättchen von Ni übergeführt (Peligot, C. r. **19**. 670). — Böttger und Becquerel (C. r. **55**) schlugen Ni aus Lsgn. von Nickelammoniumsulfat oder Nickelsulfatammoniak durch Elektrolyse in Form eines glänzenden, kompakten Niederschlages nieder.

Um aus den Erzen oder aus der bei der Smaltegewinnung abfallenden Speise reines NiO oder andere Verbindungen zu erhalten, welche zur Verarbeitung auf Ni nach den vorstehenden Methoden geeignet sind, muss vorerst das As abgeschieden werden. Dies kann im Allgemeinen so geschehen, wie bei Co an entsprechender Stelle beschrieben wurde. Bei Behandlung der Lsg. des wohlgerösteten Rohmaterials in HNO_3, oder überschüssiger HNO_3 und HCl, Trockendampfen und Aufnehmen in H_2O bleibt basisches Wismuthnitrat (Erdmann), bei Gegenwart von viel Fe und As ein Theil des Fe als Ferriarseniat, bei Gegenwart von viel As dieses zum Theil als As_2O_3 (Tupputi) ungelöst zurück. Aus der Flüss. werden durch H_2S der Rest des As, das Cu und Sb (Laugier) oder durch fraktionirte Fällung mit Na_2CO_3 (Tupputi) oder Kalkmilch (Erdmann) Fe, Co, Cu, Mn als Arseniate und der Rest des As aus dem Filtr. durch H_2S gefällt. — Oder man setzt nach Berthier dem Röstgute soviel Fe zu, als zur Bindung der durch die nachfolgende Behandlung mit HNO_3 entstehenden H_3AsO_4 nöthig, löst in HNO_3, verdampft zur Trockene, nimmt in H_2O auf, welches

einen Theil des Ferriarseniats ungelöst lässt, setzt zur klaren Lauge soviel Na_2CO_3, bis der Niederschlag anfängt, grün herauszufallen und behandelt das Filtr. der Fällung mit H_2S. — Das Röstgut kann auch nur in HCl gelöst und dann nach einem der folgenden Verfahren behandelt werden: Filtr., Abdampfen zur Trockene, Erh. bis fast zum Glühen, Aufnehmen in H_2O; dabei bleibt Ferriarseniat und bei ungenügendem Fe auch etwas Nickelarseniat ungelöst (Berzelius). Zusatz einer genügenden Menge Fe_2Cl_6 und fraktionirte Fällung mit Kalk, wobei alles As als Ferriarseniat in die erste Fällung übergeht (Erdmann). Ueberführung der Arsensäure in As_2O_3 durch SO_2 und Behandlung mit H_2S (Cloëz, J. **1857**. 619). Das Röstgut wird in verd. H_2SO_4 gelöst und durch fraktionirte Fällung mit Alkalikarbonat und darauffolgende Behandlung mit H_2S die Reinigung erzielt (Proust) oder man gewinnt aus der Lsg. in verd. $H_2SO_4 + HNO_3$ durch Verdampfen Kryst. von $NiSO_4$ (Thomson, Ann. Phil. **14**. 144). — Liebig (P. A. **18**. 166) erh. die Speise mit 1 Thl. $CaCl_2$ und 3 Thln. H_2SO_4, raucht den Ueberschuss der H_2SO_4 ab, glüht, laugt mit H_2O aus und fällt fraktionirt mit Na_2CO_3 (verg. Duflos, Schw. **60**. 355). — Man glüht mit 5% $NaNO_3$ und 10% Na_2CO_3 (Wagner, Berg- u. hüttenm. Z. **39**. 139 u. 189) oder KNO_3 und K_2CO_3 (Hermbstädt, Schw. **31**. 105; Berthier) und zieht mit H_2O aus; dabei geht S und As als MSO_4 und M_2HAsO_4 in Lsg. — Wöhler (P. A. **6**. 227) schmilzt mit S und Soda und erhält bei Anwendung von Kupfernickel fast reines NiS. — Nach einem von Louyet beschriebenen Birminghamer Verfahren (Inst. **1849**. 206) wird aus der durch Glühen mit $CaFl_2$ und etwas Kreide neben der Schlacke erhaltenen Speise das As durch 12stündiges Rösten bei hoher T. entfernt, der Rückstand in HCl gelöst, Fe durch zugesetzten Chlorkalk oxydirt und dann fraktionirt mit Kalkmilch, zuletzt mit H_2S gefällt. Thomson (Ch. C. **1863**. 957) schmilzt mit 0,5 Thln. Kreide und behält so nur Fe und S neben Si im Regulus.

Ist in dieser Weise das As entfernt worden, so hat man, so weit dies nicht schon bei dieser Scheidung geschehen ist, Ni von Co, Fe und Mn zu trennen. Auch hier können die bereits beim Co angegebenen Methoden verwendet werden. Man versetzt mit Natronlauge solange noch Fe in Lsg. ist; bei weiterem Zusatze der Lauge zum Filtr. und Kochen so lange, bis nur noch ein kleiner Theil des Ni gelöst geblieben ist, erhält man $Ni(OH)_2$, während Co in Lsg. bleibt (Anthon, Report **9**. 44). — Man kocht die bereits eisenfreie Lsg. mit NH_4Cl und KOH; dabei scheidet sich nur $Ni(OH)_2$ aus (Philips, Wittstein, Report **57**. 226). — Sämmtliche Metalle werden durch überschüssiges Na_2CO_3 gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Oxalsäurelsg. behandelt und so Fe in Lsg. gebracht und schliesslich das Gemenge der wlösl. Oxalate des Ni, Co und Mn durch Verreiben und Erwärmen in konz. NH_3 gelöst und mehrere Wochen oder Monate der Luft ausgesetzt. Nur NiC_2O_4 scheidet sich aus, welches durch abermaliges Lösen in NH_3 und Stehenlassen an der Luft gereinigt werden kann. — Durch fraktionirte Fällung mit Chlorkalk wird zuerst Mn, dann Co, zuletzt Ni gefällt (Louyet, Patera, Otto). Man scheidet Fe durch Kochen mit überschüssigem Natriumacetat, aus dem Filtr. Co durch H_2S ab (Wackenroder, N. Brande's Arch. **16**. 133) und trennt im Filtr. Mn und Ni durch Chlorkalk.

Zur Darstellung von reinem Ni aus dem käuflichen Metalle löst Sainte-Claire Deville (A. ch. [3] **46.** 182) dies in unzureichender Menge von HNO_3, dampft über dem ungelösten Metalle zur Trockene, nimmt in H_2O auf, leitet in die bereits eisenfreie Lsg. H_2S ein und scheidet durch Kochen des konz. Filtr. von der H_2S-Fällung mit Oxalsäure reines Nickeloxalat ab, glüht bei Ausschluss von Luft und schmilzt im doppelten Kalktiegel. — Schneider (P. A. **101.** 387) wandelt das Metall durch wässerige HCl in Chlorür um, dessen Lsg. durch aufeinanderfolgende Behandlung mit H_2S und überschüssiges NH_3 von As, Cu, Fe befreit, mittels $(NH_4)_2S$ auf rohes Sulfid verarbeitet wird. Das mit HCl-haltigen H_2O gewaschene Sulfid liefert Nitrat, dessen Lsg. nach Behandlung mit Cl auf Zusatz von $BaCO_3$ das Co als Oxyd fallen lässt. Aus dem Filtr. wird Ba entfernt und kryst. Ni-Salz gewonnen. Dieses wird auf Nickeloxalat verarbeitet, welches schliesslich, vollkommen trocken, durch Glühen in H reduzirt und nach Thompson (I. **1863.** 727) in einem mit Al_2O_3 ausgefütterten Tiegel unter Borax geschmolzen. — Winkler (Fr. **6.** 18) löst das käufliche Nickelkarbonat oder das Metall in HCl, entfernt Co und Fe durch wiederholtes Erh. mit Natriumhypochlorit, Cu und As durch H_2S, fällt das Ni als Karbonat, führt dieses mit wässeriger HCl in $NiCl_2$ über, bringt zur Trockene und sublimirt in einem Strome von HCl. Das reine $NiCl_2$ reduzirt er mit H.

Hüttenmännische Gewinnung. A. *Konzentration des Ni-Gehaltes der Erze.* A.a) Die Erze enthalten wesentlich As, gebunden an Ni, Co, Fe. In diesem Falle gelangt man zu einem Ni-reichen Steine durch wiederholtes Rösten und reduzirendes Schmelzen im Schachtofen. Durch das Rösten wird vorwiegend das Fe oxydirt. Falls sich oberflächlich Oxyde von Ni und Co bilden, setzen sich diese mit noch vorhandenem Arseneisen zu Eisenoxyd und Arsennickel bezw. Arsenkobalt um. Bei weiter fortgesetztem Rösten wird das As unter Mitwirkung des Fe_2O_3 in Ferriarseniat und der S in $FeSO_4$ und $CaSO_4$ übergeführt. Das Fe_2O_3 und die entstandenen Salze gehen beim Schmelzen in die Schlacke über und man erhält nach Badoureau (La Metallurgie du Nickel, Ann. Min. [7] **12.** 237) eine Speise von der konstanten Zusammensetzung $(Co, Ni, Fe)_2As$. Bei entsprechend oftmaliger Wiederholung der Röst- und Schmelzoperation geht das Fe vollständig, Co theilweise in die Schlacke über, ohne dass sich in der Speise das Verhältniss zwischen Metall und As wesentlich ändert. Die Hütte zu Schladming in Steyermark verarbeitete nach diesem Verfahren 1867 30 Tonnen Nickelerz mit 11% Ni und 1% Co. Dauer der Röstung 5 bis 8 Tage, Röstverlust hauptsächlich in Form von As_2O_3 und Schwefelarsen 10 bis 12%. Am Schlusse der Röstung sind die Rösthaufen mit Arsenik und Schwefelarsen bedeckt, welche gesammelt werden. Nach dem Niederschmelzen mit 22% Quarz enthielt der gewonnene Stein 45 bis 47% Ni. 100 Thle. Erz lieferten 39 Thle. Röstgut und 26 Thle. Speise neben ca. 80 Thln. Schlacke. Aehnlich werden in Dobschau 6%ige Ni-Erze verarbeitet. Doch muss, um zu einer Speise mit 50 bis 57% zu gelangen, das Rösten und Schmelzen dreimal wiederholt werden. — A.b) Die Erze sind relativ reich an Ni, enthalten aber wenig oder kein As. In diesem Falle setzt man eine entsprechende Menge As, meist in Form von Arsenkies, zu und verfährt

nach A.a). — A.c) Das Erz ist arm an Ni und enthält die Metalle an S gebunden. Aus solchen Erzen wird durch Rösten und Schmelzen mit kieseligem Zuschlage vorerst ein Rohstein mit 6 bis 7 % Ni + Co erhalten. Da die Affinität des S zu Ni und Co eine geringere ist, als die des As, so lässt sich bei solchen Erzen weniger leicht vermeiden, dass etwas Ni und namentlich Co in die Schlacke übergeht. Diese soll am besten in ihrer Zusammensetzung zwischen einem Mono- und Disilikate in der Mitte stehen. Behufs weiterer Konzentration wird nun nach dem Freiberger Verfahren der Rohstein, welcher viel FeS und fast alles Cu und Ni der Erze enthält, mit je 18 bis 19 % eines Gemenges von 2 Thln. feinem $BaSO_4$ und Quarzsand für je 1 % im Steine enthaltenen Fe nebst etwas Kohle im Flammofen eingeschmolzen. Hierbei entsteht aus $BaSO_4$ BaS, welches sich mit den Oxyden des Ni, Co, Cu zu BaO und NiS, CoS, CuS umsetzt, worauf dann FeO, BaO und SiO_2 sich zu einer leichtflüssigen Schlacke vereinigen. Ausserdem gelangt bei diesem Prozesse zu Folge der Reaktion: $FeS + BaSO_4 + SiO_2 = BaFeSiO_4 + SO_2$, welche sich bereits bei Rothglut vollzieht, das als FeS vorhandene Fe bei einer T. in die — sehr leicht schmelzbare — Schlacke, bei welcher CoS und NiS noch intakt bleiben. Nach Wagner (W. J. **1870**. 151; D. **197**. 430) kann man den soweit als möglich von Fe befreiten Rohstein durch Schmelzen mit 7 bis 8 % $NaNO_3$ und der gleichen Menge von Soda raffiniren. Dabei stieg der Gehalt an Ni von 25 auf 41 %, der an Cu von 37 bis auf 58 %, während der Fe-Gehalt von 10,58 % auf 0,25 % herabsank. Ein Ueberschuss von $NaNO_3$ verschlackt einen Theil des Ni, jedoch kein Cu. — A. d.) Ueber das Verfahren von Manhes und David berichtet Langguth (Berg- und hüttenm. Z. **1888**. 295): Norwegische und schwedische 2 bis 4 %ige Nickelerze werden im Schachtofen von 5 m Höhe und 1 m Weite, mit 3 Formen von 7 cm Weite 8 cm über der Sohle, mit Coaks bei 20 cm Wasserpressung verschmolzen. Die Beschickung besteht auf 1000 Pfd. aus 140 Pfd. gebranntem Kalk, 100 Pfd. Kalkstein und Konverterschlacke; der flüss. 30 %ige Stein wird direkt in einen mit feuerfestem Material ausgefütterten Konverter mit seitlichen Düsen abgestochen und darin auf 75 bis 77 % angereichert. Dies dauert 20 bis 25 Min. Die Flamme ist beim Bessemern erst kurz und gelb, wird dann weisser, nach 2 bis 3 Min. rauchig, wobei S und As entweichen und der ganze Inhalt heftig kocht; in letzterem Stadium des Prozesses oxydirt sich das Fe, der Rauch verschwindet, die Flamme wird heller. Bei der Entleerung des Ofeninhalts in eine eiserne Form sondert sich Stein mit 75 bis 77 % Ni und Co von der Schlacke mit 1 bis 2 % Ni und Co, welche letztere zum Schachtofenschmelzen zugegeben wird.

B. *Gewinnung des Ni aus der Ni-reichen Speise.* Die Begleiter des Ni werden von diesem nach einer der oben beschriebenen Methoden (S. 489) theils auf trockenem, theils auf nassem Wege getrennt. Für die technische Arbeit eignet sich namentlich die wiederholte Röstung und Schmelzung mit $NaNO_3$ und Na_2CO_3, Ueberführung des As-frei gewordenen Produkts in Sulfat, wobei die verd. kalte H_2SO_4 das FeO_4 grossentheils ungelöst lässt, Beseitigung von Cu, Pb, Bi durch H_2S, von Fe durch Chlorkalk und Kalkstein, von Co durch weiteren Zusatz von Chlorkalk, Fällung des Ni als $Ni(OH)_2$ oder $NiCO_3$. Der Nickel-

niederschlag enthält gewöhnlich $CaSO_4$ und wird davon durch Glühen und Ausziehen des Rückstandes mit kalter verd. HCl, welche NiO zurücklässt, hingegen $CaSO_4$ löst, befreit, oder rascher durch Schmelzen mit Soda, Extrahiren mit H_2O, dann mit kalter verd. HCl. Nach Künzel genügt zur Umwandlung des $CaSO_4$ in $CaCO_3$ viertelstündiges Kochen des Oxyds mit konz. Lsg. von Na_2CO_3. Das gereinigte NiO wurde früher mit Mehl und Rübensaft oder anderen ähnlichen Mischungen zu Teigplatten geformt. diese zu Würfeln zerschnitten, rasch getrocknet und in Thontiegeln zwischen Kohlepulver dreistündiger Weissglut ausgesetzt. Man erhielt so das Ni in gesinterten Würfeln. Nach Künzel ist es vortheilhafter, das NiO ohne Bindemittel zu Würfeln zu pressen und diese zwischen grobem Kohlepulver zu glühen. An den Würfeln findet erst äusserlich Reduktion zu Ni, dann Kohlung des Metalls statt Das Kohlenstoffnickel wirkt reduzirend auf die nächste Schicht NiO, nimmt wieder C auf, gibt diesen an die benachbarten Metallschichten ab u. s. w. Theils durch diesen, mit von Aussen nach Innen vorschreitender Cämentation verbundenen Reduktionsprozess, theils durch Diffusion von CO ins Innere der Würfel werden diese beim Künzel-schen Verfahren schliesslich durch die ganze Masse desoxydirt (und gleichzeitig gekohlt). Ausserdem hat Künzel sein Verfahren für continuirlichen Betrieb eingerichtet. Das Künzel'sche Verfahren wurde jedoch wieder verlassen. — Viel einfacher gestaltet sich die Gewinnung des Metalls bei Garnierit und anderen neukaledonischen Erzen, da sie weder As noch S und meist nur minimale Mengen von Co enthalten. Garnier, in der Hütte zu Septèmes, Dep. Bouches du Rhône, erhält daraus durch ein dem gewöhnlichen Hohofenprozesse nachgebildetes Verfahren ein C und Fe enthaltendes Gussnickel oder Ferronickel, welches, im Siemens-Martinofen in Berührung mit NiO bei oxydirender Flamme und Oberwind erh. und zuletzt durch Zugabe von manganreichem Rohnickel von aufgenommenem O befreit, zum Nickel des Handels verarbeitet wird. — Hessel zieht es vor, durch Schmelzen von neukaledonischen Erzen mit Sodarückständen oder Alkalipolysulfiden ein S-haltiges Zwischenprodukt darzustellen und dieses nach einer der vorhin angegebenen Methoden weiter zu verarbeiten. — Christofle fällt aus dem heiss bereiteten Salzsäureextrakte der neukaledonischen Erze das Ni als Oxalat und führt dieses direkt (siehe oben) in Metall über. Oder er digerirt die zerkleinerten und durch Auslesen und Schlämmen von den eisenreicheren Beimengungen befreiten Erze mit kalter verd. HCl oder heisser Oxalsäurelsg., wodurch nur Fe gelöst wird, und verschmilzt in Tiegeln oder Flammöfen unter Zusatz von C und $CaCO_3$ oder Na_2CO_3 auf Metall. — Die Fonderie de Nickel et Metaux blancs in Paris erhält durch Schmelzen der Ni-Rohsteine oder der Verhüttungsprodukte neukaledonischer Erze mit $K_4Fe(CN)_6$ und dann mit MnO_2, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Al vor dem Abstiche, unmittelbar schmiedbares Ferronickel. — André zuerst, dann Christofle haben auch die elektrolytische Abscheidung im Grossen versucht; sie scheint derzeit nicht rentabel. (Näheres über die Metallurgie des Ni siehe in Muspratt-Stohmann, Encykl. Handbuch d. Ch., 3. Aufl., 5, 482; Hofmann's Ber. ü. d. Wiener Weltausstellung, 2. 859; Schweder, Berg- und hüttenm. Z. **1879**. 84 u. 105; Donath, D. **236**. 327; Natusch, Ch. C. **1890**. II. 680; Schöneis. Ch. C. **1890**.

II. 929.) Bei vorstehender Darstellung der Ni-Gewinnung konnte leider auf die neuesten und zweckmässigsten Verfahrungsarten nicht eingegangen werden, da diese meist als Fabrikationsgeheimnisse gehütet werden.

Physikalische Eigenschaften. Zuweilen anscheinend regulär kryst. in gestrickten Aggregaten (Rose, P. A. **107**. 448). SG. des mit H reduzirten Ni 8,975 bis 9,261 (Rammelsberg, P. A. **78**. 93), des aus Oxalat durch H gewonnenen, unter Borax umgeschmolzenen 8,575 (Tompson), des mit CO reduzirten 8,279 (Richter), 8,402 (Tourte N. Gehl. **7**. 442), des mittelst C geschmolzenen Metalls 8,38 (Tupputi), 9,0 (Vauquelin und Hauy), 8,90 (Schröder, P. A. **106**. 226), des aus $NiCl_2$ mittelst H reduzirten 8,637 (Brunner, Kasten Arch. **14**. 177). Das geschmiedete Metall besitzt gegen H_2O von 3,9° als Einheit SG. 8,82, mit C reduzirt (Tupputi) 8,666, mit CO reduzirt (Richter) 8,932 (Tourte). Im kompakten Zustande ist es silberweiss mit graugelber Nuance, stark glänzend, sehr politurfähig, in reinem Zustande weich wie Cu, sehr ziehbar, schmiedbar, schweissbar, in Form gezogenen Drahtes 1,5 Mal so zäh wie gleich dicker Eisendraht. Es ist ungefähr so schwer schmelzbar wie das reine Mn. S = 1392° und 1420 (Schertel, P. A. [2] Bbl. **4**. 542); 1450° (Pictet, C. r. 88); 1600° (van d. Weyde nach Carnelley, B. **1879**. 441). Das bei niederer T. reduzirte Metall ist schwammig und grau. Durch H reduzirt und komprimirt, besitzt es bei 40° den linearen Ausdehnungskoëffizienten 0,00001279, welcher bei mittlerer T. für je 1° Temperaturveränderung um 0,71 $.10^{-8}$ variirt; von 0° bis 100° nimmt die Längeneinheit um 0,001286 zu (Fizeau, C. r. **68**. 1125). Spez. Wärme zwischen 14 und 97° = 0,10916 (Regnault, A. **121**. 237). Refraktionsäquivalent nach Gladstone (J. **1868**. 118; **1869**. 172) 10,4, spez. Brechungsvermögen 0,177. Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes zeigt eine leichte, kontinuirliche Auslöschung in Blau (Lockyer und Roberts, J. **1875**. 124). Die hellsten Linien des Emissionsspektrums des Ni besitzen nach Lecoq de Boisbaudran die Wellenlängen 5476 (in Gelb), 5081, 5036, 5017, 4984 (in Grün), 4715 (in Blau), 4401 (in Indigo) (vergl. die Untersuchungen von Kirchhoff, Thalén, Cornu, Hartley und Lockyer). Ni ist magnetisch (Faraday, P. A. **70**. 24; Rowland, J. **1875**. 115). Elektrische Leitungsfähigkeit bezogen auf Hg von 0° = 7,374, umgerechnet aus den auf Leitungsfähigkeit des harten Ag bezogenen Zahlen mit der Annahme, dass dessen Leitungsfähigkeit = 56,252 (Matthiessen und Vogt, Phil. Mag. [4] **26**. 242; P. A. **118**. 431; A. **128**. 128). Das Verhältniss seines Magnetismus zu dem des Fe bei gleichem Gewichte für die Einheit der magnetisirenden Kraft ist nach Plücker (P. A. **74**) bei feiner Vertheilung der Metalle 4658:10000. Es verliert seinen Magnetismus schon bei 350° vollständig (Gangain, C. r. **82**. 1422. 685; **83**. 661), nach Plücker (P. A. **75**. 177) ist die magnetische Kraft des Ni bei 350° mindestens 50 Mal geringer als bei 50° (vergl. auch Faraday, J. **1856**. 207). Ueber Magnetisirung von Ni durch den galvanischen Strom siehe Barret (J. **1874**. 145), Magnetismus von Ni-Verbindungen Wiedemann (P. A. **126**. 1; **135**. 177).

Ein Gehalt an C macht Ni leichter schmelzbar und bewirkt, dass es sich beim Erstarren kontrahirt. Kohlenstoffnickel ist weich und nicht härtbar (Boussingault, Chem. Ind. 130), nicht walz- und streck-

bar und lässt sich nicht schmieden und nicht schweissen. Diese ungünstigen Eigenschaften werden dem C-haltigen Ni durch Zusatz von Mn oder nach Garnier (C. r. **91**. 331; J. **1880**. 1262) durch Zusatz von 0,3% P zum geschmolzenen Metalle benommen. Die Aufnahme von CO hat nach Fleitmann zur Folge, dass das Metall spröde, porös und krystallinisch wird und seine Ziehbarkeit verliert. Durch einen Zusatz von nur 0,12% Mg wird es jedoch wieder walz-, zieh- und schweissbar (Fleitmann, B. **1879**. 454).

Atomgewicht. Nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert (Die Atomgew. d. Elem. Leipzig 1883) fanden (für H = 1) das AG. des Ni: Rothoff (P. A. **8**. 184) durch Umwandlung von NiO in $NiCl_2$ und Wägung des aus letzterem erhaltenen AgCl 58,91, Erdmann (J. pr. **55**. 193) durch Reduktion von NiO mittelst H 58,51, Schneider (P. A. **101**. 387; **107**. 605; **130**. 303; A. ch. **104**. 220; **113**. 79; vergl. Marignac, Arch. phys. nat. **1**. 373) durch Analyse des Oxalats (C- und Ni-Bestimmung) 57,92, Dumas (A. **113**. 24) durch Analyse von wasserfreiem $NiCl_2$ (Bestimmung von $NiCl_2$:Ag) 58,89, Russel (A. **126**. 335) durch Reduktion von NiO mittelst H 58,59, Sommaruga (A. W. II. **54**. 57; Fr. **6**. 347) durch Bestimmung von SO_3 in Nickelkaliumsulfat $NiK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ 58,35, Winkler (Fr. **6**. 22) durch Umsetzung von Ni mit Lsg. von $NaAuCl_4$ 59,13, Lee (B. **4**. 789) durch Glühen von Strychninnickelcyanid 58,00 und (ibid.) durch Glühen von Brucinnickelcyanid 57,9. Meyer und Seubert entscheiden sich für 58,6. Zimmermann fand (A. **232**. 324) durch Reduktion des NiO in H 58,56 als Mittel aus 11 Versuchen (O = 15,96).

Auf das richtige AG. des Au (196,64) bezogen, ist das des Ni 59,27 (Krüss, A. **238**. 241). Baubigny fand (C. r. **97**. 854, 906, 951, 1369) durch die Analyse des Sulfats Ni 58,678, wenn O = 16. Vor kurzer Zeit haben Krüss und Schmidt (B. **1889**. 11) die Richtigkeit der Winkler'schen AG.-Bestimmung, welche für Co und Ni fast identische Werthe geliefert hatte, bestritten und auf Grund ihrer bis heute noch nicht abgeschlossenen Versuche (vergl. auch Krüss und Schmidt, B. **1889**. 2026 und Krüss, D.R.P. 48547, mitgetheilt in B. **1889**. 612; Krüss und Schmidt, Zeitschr. für anorgan. Ch. **2**. 235) dem heute als Element Ni angesehenen Körper die Einheitlichkeit abgesprochen. Vergl. dagegen Winkler (B. **1889**. 890) und Fleitmann (Ch. Z. **13**. 757 und B. **1889**. 472c). Schützenberger (C. r. **114**. 1149) fand durch Ueberführung von $NiSO_4$ in NiO 58,57 und 58,72.

Werthigkeit. Ni ist in seinen Verbindungen meist zweiwerthig; im Ni_2O_3 könnte es vierwerthig angenommen werden und im Nickeltetracarbonyl (siehe dieses) sind Mond und Nasini geneigt, es achtwerthig anzunehmen.

Chemisches Verhalten. Gegen chemische Agentien ist Ni widerstandsfähiger als Fe. Zwar ist feinvertheiltes, bei möglichst niedriger T. reduzirtes Ni pyrophorisch, in kompaktem Zustande oxydirt es sich jedoch bei gewöhnlicher T. selbst an feuchter Luft gar nicht. Beim Erhitzen läuft es wie Stahl an und liefert beim Glühen einen grünlichgrauen Hammerschlag. In reinem O verbrennt Nickeldraht unter Funkensprühen. Auf H_2O wirkt es erst bei Rothglut und da nur träge ein, indem kryst. NiO entsteht (Regnault, A. ch. **62**. 352).

Verd. H_2SO_4 und HCl sowie konz. H_2SO_4 wirken nur schwer auf Ni ein (Tissier, C. r. **50**. 106), verd. HNO_3 löst es leicht, gegen konz. HNO_3 verhält es sich wie das Fe passiv (Deville, Nicklès, C. r. **38**. 284). Käufliches Ni wird nicht nur gegen rauchende, sondern auch gegen gewöhnliche HNO_3 passiv und Fe wird es gegenüber der gewöhnlichen Säure durch Berührung mit Ni; während N-haltiges Fe durch Glühen in H mit dem N die Passivität verliert, bleibt N-haltiges Ni passiv, weil es selbst in H geglüht hartnäckig etwas N zurückhält (St. Edme, C. r. **106**. 1079). Reines, poröses Ni vermag 165 Vol. H aufzunehmen, wenn man es als —Elektrode im Voltameter verwendet; es verliert den H im Verlaufe von 2 bis 3 Tagen, wenn es ausserhalb des Stromes in H_2O getaucht wird (Raoult, C. r. **69**. 826; Böttger, D. **201**. 80; siehe auch I. S. 372). Cl und Br verbinden sich mit Ni bei höherer T. unter Feuererscheinung, J nur mit feinvertheiltem bei niedriger T. reduzirtem Metall. Auch die Vereinigung, mit S findet beim Erhitzen unter starker Feuererscheinung statt. SO_2 wird durch glühendes Ni zersetzt. Es vereinigt sich mit P und wird durch einen geringen P-Gehalt — 0,5% — leichter giess- und schmelzbar (Künzel), durch einen grösseren Gehalt an P hingegen spröde (Garnier). Durch sehr wenig As wird Ni schon vor dem Löthrohre schmelzbar, ohne seine Ziehbarkeit und seinen Magnetismus einzubüssen, mehr As macht es spröde. Aehnlich wie Fe vermag Ni auch C und Si, nach Gard (J. **1877**. 267) von ersterem bis 9,5%, von letzterem bis 6,5%, aufzunehmen, wenn man das Metall oder NiO mit Kohle und Quarz schmilzt. C ist in gekohltem Ni zum grösseren Theile als Graphit bei langsamem, zum grösseren Theile als Kohlenstoffnickel bei raschem Erkalten enthalten (Pebal, A. **233**. 100). Stark gekohltes Ni ist strahlig kryst. und leichter schmelz- und giessbar als reines Metall. Nach Bell wird CO_2 durch Ni bei Rothglut zu CO reduzirt (J. **1871**. 265), nach Mond und Langer wird gerade umgekehrt CO durch Ueberleiten über höchstens rothglühendes Ni in CO_2 und C zerlegt, welches letztere sich mit Ni vereinigt (Ch. C. **1891**. II. 32). Kohlenwasserstoffe liefern nach Mond und Langer mit höchstens rothglühendem Ni Kohlenstoffnickel und H. Mit vielen Metallen vermag sich Ni zu legiren. Die Salze des Ni leiten sich ausschliesslich vom NiO ab.

Erkennung. Borax schmilzt mit Nickelverbindungen zu einer klaren, in der Hitze braunvioletten, in der Kälte rothbraunen oder rothgelben Perle, welche in der Reduktionsflamme grau und trübe wird. Mit Soda auf Kohle erh., bilden Nickelverbindungen weisse, glänzende, duktile Metallflitter, welche sich in HNO_3 mit grüner Farbe lösen (Bunsen, A. **138**. 257; Genth, A. **60**. 208). Sehr kleine Mengen von Ni in Form von Salzen können bei Abwesenheit anderer färbender sowie mit Alkalirhodaniden Farbenreaktionen liefernder Substanzen durch die zarte Rothfärbung auf Zusatz löslicher Rhodanide erkannt werden (Braun, J. **1868**. 376). Zur Erkennung von sehr kleinen Mengen Ni neben Co dient die in der Lsg. eines Nickeldoppelcyanids durch Zn bewirkte Rothfärbung (Papasogli, J. **1879**. 1055). Andere zur Erkennung von Ni in Verbindungen taugliche Reaktionen sind von Jorissen (Fr. **21**. 208) sowie von Donath und Mayrhofer (Fr. **20**. 379) angegeben worden. (Siehe auch das Verhalten der Ni-Salze S. 499).

Anwendung. Ni wird namentlich in Form von Blechen und als Plattirung auf anderen Metallen, besonders auf Eisen zu Geräthen, ausserdem zu vielen und wichtigen Legirungen, auch zu galvanischen Ueberzügen auf anderen Metallen benutzt.

Nickel und Sauerstoff.

Genau bekannt ist nur ein Oxyd des Ni: Nickeloxydul NiO. Das Nickeloxyd Ni_2O_3 und einige Nickeloxyde, welche mehr O enthalten als Ni_2O_3, sind nicht genügend studirt. Sämmtliche Nickeloxyde gehen beim Glühen an der Luft schliesslich in NiO über. Nur NiO kann als basenbildendes Oxyd betrachtet werden.

Nickelsuboxyd Ni_2O (?) erhielt Müller durch Einwirkung von H auf NiO bei 210 bis 214° (P. A. **136**. 59), Bell durch schonende Reduktion von NiO mittelst CO (Ch. N. **23**. 258).

Nickeloxydul.

Nickelmonoxyd.

NiO; MG. 74,56 [1]); enthält in 100 Thln. 78,59 Ni, 21,41 O.

Findet sich natürlich als Bunsenit, mitunter im Rosettenkupfer als metallglänzende, reguläre, grauschwarze, mikroskopische Octaëder (Genth, A. **53**. 139; P. A. **74**. 439; Sandberger, J. **1851**. 752; J. **1860**. 190; D. **155**. 462). Entsteht aus $Ni(OH)_2$ oder Nickelkarbonat durch Glühen, muss aber dann in H auf 100° erh. werden, um etwas überschüssigen O abzugeben (Erdmann, J. pr. **7**. 249); durch anhaltendes Glühen vor dem Gebläse von $Ni(NO_3)_2$ (Russell, Soc. [2] **1**. 58) oder von $NiSO_4$, in letzterem Falle bei Gegenwart von K_2SO_4 kryst. (Debray, C. r. **52**. 985); durch Glühen von Ni in H_2O in hellolivengrünen, kleinen Kryst. (Regnault, A. ch. **62**. 352) oder von Ni mit Salpeter, durch Glühen von $NiCl_2$ mit Na_2CO_3 und Behandlung mit H_2O (Regnault, A. ch. **62**. 352); durch Erhitzen von Nickelborat mit CaO im Porzellanofen und Behandlung mit kalter verd. HCl, um das Calciumborat zu lösen (Ebelmen, C. r. **33**. 256; J. **1851**. 16) in grünen, regulären Octaëdern; durch Erhitzen von Ni_2O_3 für sich oder in H auf 190 bis 230° (Moissan, A. ch. [5] **21**. 199; Wright und Luff, Soc. **33**. 1; Müller, P. A. **136**. 51) oder in NH_3-Gas auf höchstens 200°, im geschlossenen Rohre auf 150° (Vorster, Dissert., Göttingen 1861; J. **1861**. 310). Grünlich graugelb bis olivengrün, je nach der T. [aus $Ni(OH)_2$ oder Karbonat] oder reingrün [aus $Ni(NO_3)_2$] oder pistaciengrün (Bunsenit). SG. des natürlichen 6,398, des künstlichen kryst. 6,661 (Rammelsberg, P. A. **78**. 96), 6,8 (Ebelmen). Ist nach Elsner (J. **1866**. 35) in der Hitze des Porzellanofens etwas flüchtig [siehe bei $Ni(CO)_4$].

[1]) Minimum.

Nicht zu heftig geglühtes NiO wird durch H von 220° ab, durch CO von 120° ab, durch C von 450° ab (Wright und Luff), durch NH_3-Gas von 200° ab (Vorster) reduzirt, durch K oder Na oberhalb ihres S. unter Lichterscheinung. An der Luft erh., nimmt es bei 350° bis 440° O auf unter Bildung eines schwarzen Oxyds (Moissan), welches durch weiteres Erhitzen auf 600° wieder zu NiO reduzirt wird. Stark geglüht gewesenes NiO oxydirt sich bei nachträglichem, gelindem Glühen an der Luft nicht wieder (Russell). Ozon oxydirt es zu Ni_2O_3 (Schönbein, J. pr. 93. 35). NiO löst sich, ausser wenn es stark geglüht war oder in der künstlich dargestellten kryst. Form vorliegt, leicht in stärkeren Säuren, das unlösliche in schmelzendem $KHSO_4$. Auch NH_3 löst es mit schön violetter Farbe. Aus Ammoniumsalzen treibt es NH_3 aus.

Nickelhydroxydul.

Nickeloxydulhydrat.

$Ni(OH)_2.H_2O$ (bei 100° getrocknet); MG. 92,52[1]); 100 Thle. $Ni(OH)_2$ enthalten 63,34 Ni, 34,50 O, 2,16 H.

Fällt aus Nickelsalzlsgn. durch Alkalien als voluminöser, apfelgrüner Niederschlag, vollkommen frei von basischen Salzen nur aus einer Lsg. von $Ni(NO_3)_2$ durch überschüssige, kalte, von Na_2CO_3 freie Natronlauge (Teichmann, A. **156**. 17) heraus oder wird beim Erhitzen einer Lsg. von NiO oder Nickelkarbonat in wässerigem NH_3, auch bei blossem längerem Stehen einer solchen als grünes Krystallpulver erhalten (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 539). Teichmann wäscht den Niederschlag mit kaltem H_2O, nach Verschwinden der alkalischen Reaktion mit ammoniakalischem H_2O, zum Schlusse mit kochendem. Bildungswärme aus (Ni, O, H_2O) 60840 cal., Neutralisationswärme gegen HCl: [$Ni(OH)_2$, 2HCl aq] 22580 cal. gegen H_2SO_4 (NiO_2H_2, H_2SO_4 aq) 26110 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. Leipzig 1883. **111**. 307).

H_2O nimmt nur Spuren von $Ni(OH)_2$ auf; feucht und noch alkalisch reagirend wird es von Luft bei gleichzeitiger Gegenwart von SO_2 in Folge von Ozonbildung oxydirt, durch einen Ueberschuss von SO_2 aber wieder regenerirt (Wicke, Z. **1865**. 86). Gegen die Angabe von Schönbein (J. pr. **93**. 35) wird es von H_2O_2 nach Bayley (Phil. Mag. [5] **7**. 126; J. **1879**. 85) nicht oxydirt, hingegen durch Cl, Br und durch NaOCl in Ni_2O_3 umgewandelt (s. u.). Mit einem Ueberschusse von Alkali oder Erdalkali gefällt, hält $Ni(OH)_2$ eine gewisse Menge der in diesen Hydroxyden enthaltenen Metalle fest. Bei anhaltendem Waschen mit H_2O wird der Niederschlag alkalifrei. War die Fällung mit $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ ausgeführt worden, so kann Ca, Sr, Ba selbst durch heisses H_2O der Fällung nicht entzogen werden. Lsgn. von Metallen, deren Hydroxyde in H_2O unlösl. oder wlösl. sind, geben, mit Ni-Lsg. gemischt, mit NH_3 Fällungen, welche Verbindungen von NiO und MO in hydra-

[1]) Minimum.

tischem Zustande enthalten (Berzelius). So wurden die Verbindungen von NiO mit MgO, PbO, Al_2O_3, Fe_2O_3 gewonnen.

$Ni(OH)_2$ löst sich leicht in Säuren, NH_3 und NH_4-Salzen. Es ist eine starke Base und bildet, falls die Säure nicht chromogen ist, meist grüne, im H_2O-freien Zustande gelbe Salze vom Typus NiX_2. Sie entstehen aus $Ni(OH)_2$, NiO, Nickelkarbonat, dem Metall und durch doppelte Umsetzung, ferner aus Ni_2O_3 und dessen Hydraten, sowie den anderen O-reicheren Nickeloxyden durch Einwirkung selbst kalter verd. Säuren unter gleichzeitiger Entwickelung von O. Sie sind zum Theile in H_2O lösl., wie die Halogensalze mit Einschluss des Fluorids, das Sulfat, Nitrat, Chlorat, Dithionat, primäre Phosphat u. s. w., zum Theile unlösl., wie das neutrale Phosphat, Karbonat u. s. w. Die Halogensalze sind bei Ausschluss der Luft unzersetzt flüchtig; die Salze nicht feuerbeständiger Säuren hinterlassen beim Glühen NiO, nur das Sulfat ist hierbei widerstandsfähiger.

Die Nickelsalze werden in wässeriger Lsg., welche Lackmus schwach röthet, durch Alkalien als $Ni(OH)_2$, unlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels, gefällt; Weinsäure und Citronensäure und mehrere andere organische Säuren verhindern, NH_4-Salze erschweren die Fällung. NH_3 bewirkt je nach seiner Menge die Abscheidung von basischen Salzen, oder eine unvollständige Fällung von $Ni(OH)_2$ oder bei Gegenwart einer genügenden Menge von NH_4-Salzen Lsg. zu einer blauen Flüss., welche auf Zusatz von viel Alkali $Ni(OH)_2$ fallen lässt; Ammoniumkarbonat gibt einen hellgrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit grünlichblauer Farbe lösl. Niederschlag, Alkalikarbonate einen ähnlich gefärbten; $BaCO_3$ fällt nur die Lsg. des Sulfates, die Lsgn. anderer Ni-Salze in der Kälte bei Gegenwart von NH_4Cl gar nicht, ohne dieses theilweise bei längerem Stehen (Rose); ebenso verhalten sich die Karbonate des Sr, Ca, Mg; nach Demarçay tritt durch diese Karbonate in der Kochhitze Fällung ein, während $CaCO_3$ auch in der Hitze nach Fuchs (Schw. **62**. 691) unwirksam bleibt; Alkalihypochlorite schlagen in der Siedhitze bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat alles Ni als hydratisches Ni_2O_3 nieder (Popp, A. **131**. 363). Alkalinitrite liefern nur bei Gegenwart von Salzen des Ba, Sr, Ca gelbe, kryst., in kaltem H_2O schwer, in heissem leichter mit grüner Farbe lösl. Niederschläge (Erdmann, J. pr. **97**. 385). Neutrale Nickelsalze der Mineralsäuren geben mit H_2S einen sehr geringen Niederschlag von schwarzem NiS. bei auch minimalem Säureüberschuss aber gar keinen. Aus neutralen Lsgn. fällt um so mehr NiS, je schwächer die Säure; aus neutralen oder nicht sehr stark essigsauren Lsgn. des Acetats wird Ni durch H_2S vollständig gefällt. Nur viel freie Essigsäure hält die Fällung ganz hintan (Wackenroder, N. Brandes Arch. **16**. 123).

Fügt man einer eine kleine Menge freier Mineralsäure enthaltenden Nickellsg. etwas NiS hinzu, so wird nun durch H_2S alles Ni gefällt (Baubigny, B. **1882**. 1569, 1437, 2227). Schwefelalkali fällt vollständig NiS, bei Anwendung von $(NH_4)_2S$ löst sich etwas NiS im Fällungsmittel mit brauner Farbe. MnS und CoS setzen sich mit neutralen Nickellsgn. zu NiS um. Durch $Na_2S_2O_3$ wird besonders leicht bei Gegenwart von freier Essigsäure aus neutralen Nickellsgn. in der Hitze NiS gefällt (Rose). Schwefligsaures Alkali scheidet beim Kochen basisches Salz aus (Berthier). Alkaliphosphat gibt einen grünlich-

weissen, KCN einen ebenso gefärbten Niederschlag, llösl. im Ueberschusse des Cyanids und durch HCl als $Ni(CN)_2$, auch durch HgO, hingegen nicht durch H_2S, Alkalien oder deren Sulfide aus dieser Lsg. fällbar. Mit überschüssigem KCN versetzte Nickellsgn. lassen durch Cl oder NaClO beim Erhitzen schwarzes Nickelhydroxyd fallen (Trennung von Co; Liebig, A. **87.** 128). Ferro- und Ferricyankalium liefern grünlichweisse, bezw. gelbgrüne, in HCl unlösl. Fällungen. Nickelferricyanid ist in KCN und in NH_3 lösl. (Clarke, Fr. **9.** 383).

Aus Lsgn. von $NiSO_4$ oder $NiCl_2$ wird nach Becquerel durch überschüssiges Zinkpulver alles Ni als schwarzes Pulver gefällt. Nach Tupputi scheidet jedoch Zn aus Nickelsalzlsgn. nur grüne Flocken aus und bildet gleichzeitig das entsprechende Zinknickeldoppelsalz. Aehnlich verhalten sich Nickellsgn., $Ni(NO_3)_2$ ausgenommen, gegen Cd und Sn (Fischer, P. A. **9.** 265; **22.** 495). Bleihydroxyd fällt aus dem Nitrat und Chlorid, Zinnhydroxyd und HgO aus Chlorid beim Kochen $Ni(OH)_2$ (Demarçay, A. **11.** 251), ebenso $Co(OH)_2$ (Anthon).

Nickeloxyduloxyde.

Man erh. nach Baubigny $NiCl_2$ in feuchtem O auf 350 bis 440°; metallischgraue, mikroskopische Kryst. von Spinellform (C. r. **87.** 1082). Moissan (A. ch. [5] **21.** 199) erhielt graues, pulveriges Ni_3O_4 durch Erhitzen von Ni_2O_3 in H auf 190°. Andere Nickeloxyduloxyde, vielleicht Gemenge von Ni und O, deren O-Gehalt zwischen dem des NiO und des Ni_2O_3 steht, sollen sich nach Schönbein (J. pr. **93.** 35) durch Einwirkung von H_2O_2 auf $Ni(OH)_2$ bilden (? s. o.).

$6NiO.Ni_2O_3 + H_2O$ hat Rose (P. A. **84.** 571) durch Erhitzen von basischem Nickelkarbonat auf 300° als schwarzes Pulver erhalten, welches bei gelindem Glühen H_2O, aber nicht O verliert.

Nickeloxyd.

Nickelsesquioxyd (Nickelhyperoxyd).

Ni_2O_3; MG. 165,08 [1]); 100 Thle. enthalten 71 Ni, 29 O.

Wurde von Proust durch gelindes Erhitzen von Nickelkarbonat an der Luft, von Berzelius und von Vorster durch Zersetzung von $Ni(NO_3)_2$ unterhalb der Glühhitze, von Wächter (J. pr. **30.** 321) ebenso aus dem Chlorat, von Schulze (J. pr. [2] **21.** 407) durch Schmelzen von $NiCl_2$ mit $KClO_3$ als schwarzes Pulver vom SG. 4,846 (Herapath) erhalten. Geht bei anhaltendem Glühen in NiO über (Russell), löst sich unter Entwickelung von Cl in HCl, unter Entwickelung von O in Sauerstoffsäuren zu entsprechenden Salzen NiX_2, in NH_3 unter Bildung von Nickeloxydulammoniak (Proust, Winkelblech, A. **13.** 259; Müller, P. A. **136.** 59), wird durch H bei 190° (Moissan), durch trockenes NH_3 in der Hitze zu NiO reduzirt (Vorster).

Nickelhydroxyde. $Ni_2O_3.2H_2O$ entsteht bei der Elektrolyse von Nickelsalzlsgn. am +Pole in braunschwarzen Schichten vom SG. 2,744

---

[1]) Minimum.

(Wernicke, P. A. **141**. 122). — $Ni_2O_3.3H_2O = Ni_2(OH)_6$ entsteht durch Oxydation von in H_2O suspendirtem $Ni(OH)_2$ oder Nickelkarbonat durch Cl in der Kälte nach: $3Ni(OH)_2 + Cl_2 = Ni_2(OH)_6 + NiCl_2$ oder durch Chlorkalk (Proust, Böttger) oder NaClO (Demarçay) in der Wärme. Bildungswärme aus (Ni_2, O_3, $3H_2O$) 120380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 307). Nach Wicke entsteht durch überschüssiges NaClO Ni_4O_7 neben O, zersetzt sich aber beim Erhitzen der Mischung unter Rückbildung von $Ni_2(OH)_6$.

Durch NaClO oder NaBrO und KOH wird stets nur Ni_2O_3 gefällt, ebenso, wenn erst Br, dann KOH zugegeben wird. Bei umgekehrter Reihenfolge der Zusätze entsteht Ni_4O_7. Dieses wie Ni_2O_3 verlieren beim Erhitzen mit KOH und H_2O O und verwandeln sich in Oxyde von variabler Zusammensetzung, meist Ni_3O_4 (Schröder, Diss. Berlin 1889; Ch. C. 1890. **1**. 933).

Nach Wicke (Z. **1865**. 86) wird $Ni(OH)_2$ in Luft, welche SO_2 enthält, besonders rasch beim Schütteln mit Luft und alkalischer Lsg. von Na_2SO_3 unter gleichzeitiger Ozonbildung zu $Ni_2(OH)_6$ oxydirt. Brauner Niederschlag, welcher zu einer schwarzen, amorphen Masse von muscheligem Bruche eintrocknet. $Ni_2(OH)_6$ verhält sich wie Ni_2O_3 (s. o.). Mit Alkalilauge lässt es sich unverändert kochen, wird es aber mit reinem H_2O oder unter Zusatz einer Spur einer Säure erh., so zerfällt es rasch in $Ni(OH)_2$, H_2O und O. Es wird leicht durch SO_2 (Wicke), Na_2SO_3 (Schulze, J. **1864**. 270), Natriumarsenit und Oxalsäure (Winkelblech) reduzirt.

Nickelsuperoxyd Ni_4O_7 entsteht durch Einwirkung von kaltem, überschüssigem Natriumhypochlorit auf $Ni_2(OH)_6$ nach: $2Ni_2(OH)_6 + 2NaOCl = Ni_4O_7 + 6H_2O + 2NaCl + O$; beim Erwärmen der Mischung wird $Ni_2(OH)_6$ zurückgebildet (Wicke, Z. **1865**. 303). Nach Bayley wird durch NaClO aus Nickelsalzlsgn. nicht $Ni_2(OH)_6$, sondern $Ni_3O_5.xH_2O$ niedergeschlagen, welches schon beim Auswaschen mit H_2O in sauerstoffärmere Oxyde, darunter $Ni_8O_{11}.9H_2O$, übergeht (Ch. N. **39**. 81).

Nickel und Chlor.

Nickelchlorür $NiCl_2$; MG. 129,34; enthält in 100 Thln. 45,30 Ni, 54,69 Cl. Entsteht aus feinvertheiltem Ni bei schwachem Glühen in trockenem Cl unter lebhafter Feuererscheinung (Rose, P. A. 20. 156) oder beim Erhitzen von NiS in Cl (Fellenberg), sowie durch Entwässerung des wasserhaltigen Salzes (Erdmann) und Sublimation, in diesem Falle bei Zutritt von Luft unter Bildung von etwas Cl und NiO. Bildet, sublimirt, musivgoldähnlich, sich fettig anfühlende Krystallschuppen vom SG. 2,56 (Schiff). Beim Abdampfen wässeriger Lsgn. und Trocknen des Rückstandes hinterbleibt es als braungelbe, erdige Masse. Wird beim Glühen in H zu Metall reduzirt. Dabei und beim Erhitzen von Ni in HCl soll eine gasförmige Ni-Verbindung, in letzterem Falle neben $NiCl_2$, entstehen, welche sich dem abziehenden H und HCl beimengt, davon durch Filtriren mittelst Glaswolle nicht getrennt werden kann und beim Durchleiten durch ein an einer Stelle

erh. Glasrohr vor und hinter der heissen Stelle einen Ring von $NiCl_2$ ansetzt (Schützenberger, C. r. **113.** 177). Fe und Zn zeigen ähnliche Erscheinungen. $NiCl_2$ wird beim Sublimiren durch O theilweise in Cl und NiO umgewandelt (Proust, Bucholz, Erdmann). Beim Schmelzen mit P entsteht Phosphornickel und PCl_3 (Rose, P. A. **27.** 117). Löst sich in wässerigem NH_3 auch unter völligem Luftabschluss mit blauer Farbe (Erdmann). An der Luft zieht das sublimirte Chlorür langsam, das durch Abdampfen gewonnene schnell H_2O an, indem es erst citronengelb, dann grün wird. Das durch Abdampfen dargestellte $NiCl_2$ löst sich rasch und unter Wärmeentwickelung, das vollkommen trockene nur langsam und nach längerem Kochen in H_2O, selbst nach Zusatz von HCl; nachdem es H_2O an der Luft angezogen, löst es sich leicht (Proust, Fellenberg). Das sublimirte trockene Salz wird von KOH nur langsam, aber ausschliesslich in $Ni(OH)_2$ umgewandelt (Erdmann). Nach Baubigny löst es sich in HCl schwerer als in H_2O. Bildungswärme von $NiCl_2$ aus (Ni, Cl_2) 74530, Lösungswärme 19170 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 307).

$NiCl_2 + 6H_2O$ wird durch Abdampfen und Erkaltenlassen einer Lsg. von Ni in Königswasser oder NiO, Ni_2O_3 oder Nickelkarbonat in verd. zureichender HCl in körnigen, grasgrünen Kryst., anscheinend vierseitigen Prismen gewonnen. Bildungswärme aus $(Ni, Cl_2, 6H_2O)$ 74530 cal.; aus $(NiCl_2, 6H_2O)$ 20330 cal., Lösungswärme —1160 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307). Die Reaktion $Ni + 2HCl\,aq = NiCl_2\,aq + H_2$ entwickelt 15070 cal. (Thomsen l. c.). Zerfliesst in feuchter, verwittert in trockener Luft, löst sich in 1,5 bis 2 Thln. H_2O, auch in Alk. (Tupputi, Marignac, Rech. sur les form. crist. Genève **1855.** 21). Laurent (A. ch. [4] **36.** 354) fand in dem Salze nur 5 Mol. H_2O. Es ist nach Marignac monoklin und isomorph mit $CoCl_2$. Aus sehr viel HCl enthaltenden Lsgn. erhält man $NiCl_2 + H_2O$ (Baubigny). Franz (J. pr. [2] **5.** 274) fand bei 17,5°, bezogen auf H_2O von 4°, für Lsgn. nachstehender Konz. die untergeschriebenen SG.

Proz. $NiCl_2$	5	10	15	20	25
SG. . . .	1,0493	1,0995	1,1578	1,2245	1,3003

Mit verd. $NiCl_2$ ausgeführte, kaum sichtbare Schrift auf Papier wird beim Erwärmen in Folge Bildung des wasserfreien Salzes gelb.

Nickelchlorürammoniak $NiCl_2 . 6NH_3$ entsteht durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf wasserfreies $NiCl_2$, welches bei gewöhnlicher T. 75% davon aufnimmt, als weisses Pulver (Rose, P. A. **20.** 104) oder in grossen, blauen Octaëdern beim Verdunsten einer Lsg. von $NiCl_2$ in wässerigem NH_3, als hellblaues Pulver beim Versetzen derselben mit Alk. (Rose, Erdmann, J. pr. **7.** 266; **19.** 445). Verliert bei 100° $4NH_3$ (Rose); beim Erhitzen im Vakuum hinterbleibt $NiCl_2$; bei heftigem Glühen tritt theilweise Reduktion zu Ni ein.

Verbindungen von $NiCl_2$ mit organischen Stickstoffbasen siehe Lippmann und Vortmann (A. W. II. **78.** 596).

Nickelstannichlorür $NiSnCl_6 + 6H_2O$, wie die entsprechende Kobaltverbindung zu erhalten; mit dieser isomorphe, grüne Rhomboëder (Jörgensen, Danske Vidensk. Selsk. Skr. 1865. [5] 6).

Ammoniumnickelchlorür $NiCl . NH_4Cl + 6H_2O$ scheidet sich aus einer Mischung von 1 Thl. mit wässerigem NH_3 und 2 Thln. mit

Nickelkarbonat gesättigter HCl in grünen zerfliesslichen, dem Mg-Salze isomorphen Kryst. aus (Hautz, A. 66. 283). Bei einem Ueberschusse von NH_4Cl erhielt Hautz heller oder dunkler gefärbte Tetraëder, Jörgensen (Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 561) tief citronenengelbe, eigenthümlich ausgebildete Kryst. mit wechselndem, sehr geringem Gehalte an Ni, wesentlich aus NH_4Cl bestehend. Tupputi erhielt auf diese Weise undeutliche grüne Kryst. Adams und Merrik (J. **1871**. 308) wollen durch Verdunstung einer mit $BaCl_2$ umgesetzten Lsg. von Nickelammoniumsulfat gelbe, sternförmige Kryst. von $NiCl.4NH_4Cl + 7H_2O$(?) gewonnen haben.

Kadmiumnickelchlorür $2NiCl_2.CdCl_2 + 12H_2O$ scheidet sich nach dem nachstehenden Salze aus der gemischten Lsg. von 2 MG. $NiCl_2$ und 1 MG. $CdCl_2$ in schönen, dunkelgrünen, rhombischen Prismen aus. — $NiCl_2.2CdCl_2 + 12H_2O$ wird neben dem vorhergehenden Salze, am besten aber beim freiwilligen Verdunsten einer gemischten Lsg. von 3 MG. $NiCl_2$ und 2 MG. $CdCl_2$ gewonnen. Grosse, dunkelgrüne, rhombische Prismen, isomorph mit dem analogen Co-Salze. Ist nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von $NiCl_2$ in Lsg. beständig. Verliert bei 100° 10, bei 160 bis 165° die letzten 2 Mol. H_2O (v. Hauer, A. W. II. 20. 40; J. **1856**. 393; A. W. II. **17**. 348; J. **1855**. 394).

Nickelmercurichlorür erhielt v. Bonsdorff beim Verdunsten gemischter Lsgn. der Komponenten in zweierlei Formen. Zuerst schieden sich kleine, apfelgrüne Octaëder, vielleicht dem Quecksilbercalciumchlorid analog zusammengesetzt, dann schiefe, rhombische Säulen aus.

Nickelchlorat $Ni(ClO_3)_2 + 6H_2O$, aus $NiSO_4$ und $Ba(ClO_3)_2$; dunkelgrüne, reguläre Octaëder, sehr zerfliesslich, llösl. in H_2O und in Alk. schmilzt bei 80° im Krystallwasser, beginnt bei 140° sich unter Verlust von H_2O, O und Cl zu zersetzen, wird bei 200° in ein schwarzes Gemenge von NiO und $NiCl_2$ umgewandelt, welches beim Glühen in gelblichgraues Nickeloxychlorid übergeht (Wächter, J. pr. 30. 321).

Nickel und Brom.

Nickelbromür $NiBr_2$ wird wie $NiCl_2$ erhalten, sublimirt bei starker Rothglut in gelben, glimmerähnlichen Schuppen. Wird bei Rothglut durch O zu NiO zersetzt, zerfliesst an der Luft, löst sich in Alk. und Ae., im sublimirten Zustande in H_2O nur langsam (Berthemot, A. ch. **44**. 389).

$NiBr_2 + 3H_2O$ wird aus der wässerigen Lsg. des $NiBr_2$, aus Ni, Br und H_2O und aus NiO oder $NiCO_3$ und wässeriger HBr nach Abdampfen in grünen, beim Trocknen neben H_2SO_4 gelb werdenden Kryst. gewonnen. Die wässerige Lsg. setzt an der Luft NiO ab (Berthemot, Rammelsberg, P. A. 55. 243). Bildungswärme von $NiBr_2$ in Lsg. (Ni,Br_2,aq) 71820 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307).

Nickelbromürammoniak $NiBr_2.6NH_3$ entsteht aus trockenem $NiBr_2$ und NH_3-Gas als hellviolettes Pulver, beim Erkalten einer Lsg. von $NiBr_2$ in überschüssigem, warmem NH_3 als hellblaue, pulverige Ausscheidung. Löst sich in wenig H_2O ohne Zersetzung, in mehr unter theilweiser Umwandlung in $Ni(OH)_2$ (Rammelsberg).

Nickelbromat $Ni(BrO_3)_2 + 6H_2O$, analog dem Chlorat darzustellen; grüne Octaëder, zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von H_2O. O und Br (Rammelsberg, P. A. 55. 69). Optische Untersuchung der Kryst. (Marbach, P. A. 94. 412).

Nickelbromatammoniak fällt als blaugrünes Krystallpulver beim Versetzen einer Lsg. von $Ni(BrO_3)_2$ in wässerigem NH_3 mit Alk. Gibt beim Kochen mit KOH alles NH_3 ab. Löst sich in H_2O unter theilweiser Zersetzung zu $Ni(OH)_2$ (Rammelsberg).

Nickel und Jod.

Nickeljodür NiJ_2 wird durch Erhitzen von feinpulverigem, reduzirtem Ni mit J oder durch Erhitzen des Abdampfrückstandes der wässerigen Lsg. unter Ausschluss von Luft als Sublimat glänzender, eisenschwarzer, fettiger Blättchen erhalten. Sublimirt ohne zu schmelzen, bei Gegenwart von O unter theilweiser Umwandlung zu NiO. Zerfliesst an feuchter Luft, löst sich in wenig H_2O mit rothbrauner, in viel mit grüner Farbe (Erdmann, J. pr. 7. 254).

$NiJ_2 + 6H_2O$ scheidet sich aus der bis zum Syrup konz. wässerigen Lsg. in blaugrünen sehr zerfliesslichen Prismen ab. Wässerige Lsg. von NiJ_2 nimmt mit braunrother Farbe viel J auf, entlässt es aber in der Kochhitze. Bildungswärme von NiJ_2 in Lsg. (Ni, J_2, aq) 41400 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307).

Nickeloxyjodür $NiJ_2 . 9NiO . 15H_2O$ bildet sich beim Abdampfen einer wässerigen Lsg. von NiJ_2, aus $Ni(OH)_2$ oder Nickelkarbonat und NiJ_2-Lsg., aus $Ni(OH)_2$ und alkoholischer Jodlsg. als rothbraunes, wlösl. Pulver (Erdmann).

Nickeljodürammoniak $NiJ_2 . 4NH_3$, gelblichweisse Masse, aus NiJ_2 und NH_3 in der Wärme. — $NiJ_2 . 6NH_3$ scheidet sich aus einer warm bereiteten Lsg. von NiJ_2 in wässerigem NH_3 zum Theile als hellblaues kryst. Pulver, zum Theile in kleinen Octaëdern ab (Rammelsberg, P. A. 48. 119).

Nickeljodat $Ni(JO_3)_2 + H_2O$ scheidet sich als hellgrünes Krystallpulver beim Erkalten einer warm gesättigten Lsg. von $Ni(OH)_2$ in wässeriger HJO_3 aus. Verliert das H_2O bei 100°, hinterlässt bei stärkerem Erhitzen NiO, während J entweicht. In 120,3 Thln. H_2O von 15° und in 77,35 H_2O bei Kochhitze lösl. (Rammelsberg, P. A. 44. 562). — $Ni(JO_3)_2 + 6H_2O$ wurde beim Verdunsten einer wässerigen Lsg. von $Ni(JO_3)_2$ in grünen Kryst. vom SG. 3,6954 bei 22° erhalten (Clarke, Sill. [3] 14. 280).

Nickeljodatammoniak $Ni(JO_3)_2 + 4NH_3$ fällt durch Alk. aus einer Lsg. von $Ni(JO_3)_2$ in wässerigem NH_3 als hellblaues Krystallpulver heraus (Rammelsberg, P. A. 44. 562).

Nickelperjodat $Ni_7J_8O_{35} + 63H_2O$ scheidet sich aus der grünen sauren Lsg. von frischgefälltem Nickelkarbonat in Ueberjodsäure in sehr gelinder Wärme bei Gegenwart von H_2SO_4 in vierseitigen Prismen aus, welche wenig in H_2O, leicht in wässeriger Ueberjodsäure lösl. sind (Rammelsberg, P. A. 134. 514). Die Lsg. des Salzes scheidet beim Erhitzen $Ni_2(OH)_6$ aus und bildet Nickeljodat.

Nickel und Fluor.

Nickelfluorür. $NiFl_2 + 2H_2O$ wurde von Berzelius beim Verdunsten einer Lsg. von Nickelkarbonat in wässeriger HFl in grünen Krystallkrusten erhalten. Verhält sich analog dem entsprechenden Co-Salze. — Clarke (J. **1877**. 268) erhielt in derselben Weise $NiFl_2 + 3H_2O$. Beim Kochen der wässerigen Lsg. von $NiFl_2$ entsteht nach Berzelius ein dem basischen Kobaltfluorür analoges Salz.

Poulence (C. r. **114**. 126) erhielt $NiFl_2$ durch Schmelzen von NH_4Fl mit $NiCl_2$, Entfernung des NH_4Cl durch siedenden Alk. und Erhitzen des entstandenen Doppelfluorids in einem Strom von HFl in Form langer, grüner Prismen.

Nickelsilicofluorür $NiSiFl_6 + 6H_2O$ hinterbleibt beim Abdampfen der Lsg. von Nickelkarbonat in H_2SiFl_6 in grünen Rhomboëdern und sechsseitigen Prismen (Berzelius, P. A. **1**. 198; Marignac, A. Min. [5] **15**. 262); Opt. Eigenschaften v. Lang (A. W. II. **54**. 163); Wärmeleitung v. Lang (P. A. **135**. 29). SG. 2,109 (Topsoë, Tidskr. for Phys. og Chemie. **9**. 229. 1870). Zerfällt beim Glühen in $NiFl_2$ und $SiFl_4$ (Marignac).

Nickelstannifluorid $NiSnFl_6 + 6H_2O$, hexagonale Prismen (Marignac, J. **1859**. 112).

Nickelkaliumfluorür, apfelgrüne Krystallkörner, in H_2O llösl. (Berzelius). $NiFl_2.2KFl$ (Poulence, Ch. C. **1892**. II. 568).

Nickelammoniumfluorür, ähnlich dem vorhergehenden (Berzelius). $NiFl_2.2NH_4Fl$ (Poulence s. o.).

Nickelaluminiumfluorür, aus den gemischten Lsgn. der Komponenten; lange, hellapfelgrüne Nadeln, lösl. in H_2O (Berzelius).

Nickel und Schwefel.

Die beiden Elemente verbinden sich in mehreren Verhältnissen zu Halbschwefelnickel Ni_2S, Nickelmonosulfid NiS, Vierdrittelschwefelnickel Ni_3S_4 und Nickeldisulfid NiS_2.

Halbschwefelnickel Ni_2S wird als lichtgelbe, metallglänzende, halbgeschmolzene Masse durch Glühen von $NiSO_4$, weniger rein durch Glühen eines Gemenges von $NiSO_4$ und S oder gefälltem NiS in H erhalten. Ganz unlösl. auch in der Wärme in verd. HCl, schwer lösl. in konz. HCl (Rose, P. A. **110**. 31; Arfvedson, P. A. **1**. 65).

Nickelmonosulfid NiS entsteht aus den Elementen beim Erhitzen unter Feuererscheinung (Proust, Rose, Winkelblech, A. **20**. 36), aus NiO und H_2S in der Glühhitze (Arfvedson), beim Glühen von NiO im S-Dampfe (Tupputi), durch Wechselwirkung von K_2S und $NiCl_2$ in Lsg. bei 160° (Sénarmont, A. ch. [3] **30**. 142) oder durch Glühen des hydratischen NiS bei Ausschluss von O (Tupputi). Dunkelgraues, amorphes, an trockener Luft haltbares Pulver oder geschmolzene, spröde, speisgelbe oder bronzefarbige Masse (Tupputi, Rose, Gibbs), gegen H in der Glühhitze beständig (Rose, P. A. **4**. 129) und auch durch Glühen

in Wasserdampf wenig veränderlich (Regnault, A. ch. 62. 82). Wird, an der Luft geglüht, grün unter Bildung von basischem Nickelsulfat; Cl wirkt nur in der Hitze und auch da nur langsam ein (Rose, P. A. 42. 540). $(NH_4)_2S$ fällt bei gewöhnlicher T. oder in mässiger Wärme aus neutralen oder alkalischen Nickellsgn., Natriumthiosulfat in der Siedhitze oder rascher bei 120° (Gibbs, J. 1864. 183), H_2S nur aus neutralen Lsgn. von Nickelsalzen schwacher Säuren braunschwarzes wasserhaltiges Nickelmonosulfid, wenn bei gewöhnlicher T. gefällt sich leicht oxydirend, wenn aus siedenden Lsgn. abgeschieden, haltbar (Clermont und Guiot, C. r. 84. 714; 85. 73). In frisch gefälltem Zustande lösl. in H_2SO_3, wlösl. in HCl, unlösl. in Essigsäure, merklich lösl. mit brauner Farbe in NH_3 und Lsgn. von Alkalisulfiden und aus diesen Lsgn. durch Essigsäure oder Einwirkung der Luft abscheidbar. Wird beim Glühen unter Ausschluss von O zu bronzefarbigem NiS. Gibt mit $CdSO_4$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, Fe_2Cl_4, $CuSO_4$ und $AgNO_3$ die entsprechenden Sulfide (Berthier). Bildungswärme von $NiS.nH_2O$:(Ni, S, nH_2O) 19400 cal. (Thomsen, Therm. Unters. 3. 307).

Vierdrittel-Schwefelnickel Ni_3S_4. Entsteht als schwarzgrauer an trockener Luft haltbarer Niederschlag bei Einwirkung von Kaliumpolysulfiden auf eine Lsg. von $NiCl_2$ bei 160° (Sénarmont) oder in Form würfelförmiger Rhomboëder durch Einwirkung einer Lsg. H_2SO_3 oder Na_2SO_3 auf Ni bei 200° (Geitner, A. 139. 354). Durch Fällung von Nickelsalzlsgn. mit gelbem Schwefelammonium entsteht nach Wackenroder ein schwarzes Nickelsulfid mit mehr als 1 At. S auf 1 At. Ni, unlösl. in $(NH_4)_2S$, HCl und Essigsäure.

Nickeldisulfid NiS_2 erhielt Fellenberg (P. A. 50. 75) durch Glühen von Nickelkarbonat mit K_2CO_3 und S und Auslaugen mit H_2O als dunkeleisengraues Pulver, durch Cl leicht angreifbar.

Nickelthiosulfat $Ni_2S_2O_3 + 6H_2O$ entsteht bei Einwirkung von $NiSO_4$ auf SrS_2O_3 und Verdunsten der filtrirten grünen Flüss. neben H_2SO_4, wobei sich wenig NiS bildet (Rammelsberg, P. A. 56. 306) oder durch Lösen von Ni in H_2SO_3 und Abdampfen nach $NiSO_3$ als spätere Kryst. (Fordos und Gélis, J. Pharm. [3] 4. 333). Luftbeständige, grüne oder gelbgrüne, dem analogen Magnesiumsalze isomorphe Kryst., hinterlassen beim Erhitzen gelbes NiS (Rammelsberg).

Nickelthiosulfatammoniak $NiS_2O_3 . 4NH_3 + 6H_2O$ fällt aus der blauen Lsg. von $Ni_2S_2O_3$ in überschüssigem NH_3 auf Zusatz von Alk. als hellblaues Krystallpulver. Zersetzt sich rasch an der Luft (Rammelsberg, P. A. 56. 306).

Natriumnickelthiosulfat $2Ni.S_2O_3.5Na_2S_2O_3 + 25H_2O$, hellgrüne, durchsichtige Blättchen (Jochum, Ch. C. 1885. 642).

Neutrales Nickelsulfit $NiSO_3 + 6H_2O$ scheidet sich vor dem Nickelthiosulfat aus einer Lsg. von Ni in H_2SO_3 (Fordos und Gélis) sowie bei freiwilliger Verdunstung einer Lsg. von NiO in H_2SO_3 in Tetraëdern, beim Abdampfen in undeutlichen kryst. Krusten aus (Muspratt, A. 50. 259; Rammelsberg, P. A. 67. 391). Unlösl. in H_2O, lösl. in H_2SO_3. — $NiSO_3 + 4H_2O$ bleibt bei Behandlung von $Ni(OH)_2$ mit H_2SO_3 ungelöst oder scheidet sich in Form kleiner, grünlicher Kryst. beim Kochen einer Lsg. von Nickelkarbonat in H_2SO_3 aus (Muspratt); konnte von Rammelsberg nicht erhalten werden.

Basisches Nickelsulfit entsteht nach Berthier beim Kochen von Nickelsalzlsgn. mit K_2SO_3.

Nickelsulfitammoniak $NiSO_3.3NH_3 + 3H_2O$ fällt als hellblauer, kryst. Niederschlag auf Zusatz von Alk. zu einer Lsg. von $NiSO_3$ in überschüssigem NH_3 (Rammelsberg, P. A. **67**. 245). Ueber das Verhalten von Nickelsalzlsgn. gegen $(NH_4)_2SO_3$ in der Kochhitze vergl. Böttinger (A. **51**. 406).

Nickeldithionat, unterschwefelsaures Nickel, $NiS_2O_6 + 6H_2O$. Aus dem Baryumsalze und $NiSO_4$ beim Verdunsten des Filtr.; lange, grüne (Rammelsberg, P. A. **58**. 295), trikline (Topsöe, Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 547) Prismen. Löst sich bei 12° in 0,897 Thle. H_2O (Baker, Ch. N. **36**. 203).

Nickeldithionatammonik $NiS_2O_6.6NH_3$ fällt als blaues Pulver auf Zusatz von NH_3 zu einer Lsg. von NiS_2O_6 heraus. Löst sich in überschüssigem NH_3 und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lsg. in Form violettblauer Blättchen (Rammelsberg, P. A. **58**. 295).

Nickelsulfat.

Nickelvitriol.

$NiSO_4 + 7H_2O$; MG. 266,28; 100 Thle. enthalten 22,01 Ni, 35,98 SO_4, 42,01 H_2O.

Kryst. aus rein wässeriger Lsg. des Hexahydrats bei 15 bis 20° in smaragdgrünen, rhombischen Kryst., isomorph mit dem analogen Mg-Salze (Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève **1855**. 47). Findet sich als Morenosit mit dem SG. 2,004 (Fulda und Körner, A. **131**. 217; vergl. Hunt in Dana's Syst. 3 Edit. 679; Bischoff, chem. u. physik. Geol. **2**. 2015; J. **1850**. 757). SG. des künstlichen Salzes 1,931 (Schiff); spez. Wärme 0,241 (Pape). Verwandelt sich im Sonnenlichte in das tetragonale Hexahydrat. Verliert bei 100° 4 Mol. (v. Hauer, A. W. II. **39**. 305), bei 103,3° 6 Mol. H_2O, wird bei 279,4° ganz wasserfrei (Graham) und färbt sich dabei grünlichgelb. Schmeckt herb. Dissociationsspannung s. Müller-Erzbach (P. A. [2] **26**. 409). Bildungswärme (aus Ni, O_2, $2SO_2$, $7H_2O$) 162530 cal. Lösungswärme —4250 cal. (Thomsen, Therm. Unters. **3**. 307).

$NiSO_4 + 6H_2O$, dimorph, kryst. tetragonal und monoklin. Das *tetragonale* Salz entsteht als ein Aggregat bläulicher Quadratoctaëder aus dem Heptahydrat bei 20 bis 30° oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes (Phillips und Cooper, P. A. **6**. 194; Mitscherlich, P. A. **12**. 146; Marignac l. c. 42) oder wenn das Salz bei 15 und 18° aus einer Lsg. kryst., welche 50% H_2SO_4 (Brooke und Philipps, P. A. **6**. 193; Pierre, A. ch. [3] **16**. 252) oder HCl (v. Hauer, A. W. II. **39**. 438; J. **1860**. 191) enthält. Aus neutraler Lsg. scheidet es sich zwischen 30 und 40° aus (Marignac, vergl. Mitscherlich, P. A. **11**. 326 und **12**. 146). Optisches Verhalten und Diathermansie s. Reusch (P. A. **91**. 317; thermisches Verhalten s. v. Lang, A. W. II. **54**. 163; J. **1866**. 6 und 58), Ausdehnung (Wiedemann, P. A. [2] **17**. 561), Molekularvol. (Nicol, J. **1884**. 86),

Bildungswärme aus ($Ni, O_2, 2SO_2, 6H_2O$) 154790 cal., Lösungswärme —2410 cal. (Thomsen). Das *monokline* Salz scheidet aus den Lsgn. bei 50 bis 70° aus. Anwesenheit von $NiCl_2$ und HCl ist der Bildung grosser Kryst. günstig. Grün, nur bei 40° beständig, wird bei gewöhnlicher T. bläulich und undurchsichtig, offenbar infolge Umwandlung ins tetragonale Salz (Marignac l. c. 47). — $NiSO_4 + 2H_2O$ entsteht aus dem Hexa- oder Heptahydrat durch konz. H_2SO_4 bei 200° (Etard, C. r. **87**. 602).

Nickelsulfat in Lsg. wird erhalten: durch Auflösen von Ni (unter Zusatz von etwas HNO_3) NiO, $Ni(OH)_2$ oder Nickelkarbonat in verd. H_2SO_4. Die Reaktion $Ni + H_2SO_4 aq = NiSO_4 aq + H_2$ entwickelt 18590 cal. (Thomsen). Lsgn. von $NiSO_4$ lassen auf Zusatz von Eisessig das Salz vollständig fallen (Persoz).

100 Thle. H_2O lösen nach Tobler (A. **95**. 193)

bei . . .	2	16	20	23	31	41	50	53	60	70°
Thle. $NiSO_4$	30,4	37,4	39,7	41	45,3	49,1	52	54,4	57,2	61,9

100 Thle. der bei 11 bis 14° gesättigten Lsg. enthalten 28,84, der bei 18 bis 20° gesättigten 30,77 Thle. $NiSO_4$ (v. Hauer, J. pr. **103**. 114). Ueber die Form der Ausscheidung aus übersättigten Lsgn. s. Lecoq de Boisbaudran (A. ch. [4] **9**. 173; Bl. [2] **8**. 3, 65).

$NiSO_4$ hinterbleibt beim Erhitzen der wasserhaltigen Salze (s. o.) als hellgelbes Pulver und wird auch in citronengelben Kryst. durch Kochen eines der Hydrate mit konz. H_2SO_4 erhalten (Etard l. c.). SG. 3,696 bis 3,652 (Schröder), spez. Wärme 0,216 (Pape). Zieht an feuchter Luft H_2O an und wird grün. Verliert bei gelindem Glühen einen Theil, bei Rothglut alle Säure und hinterlässt mit C geglüht wesentlich Ni neben wenig NiS, während gleiche Vol. CO_2 und SO_2 entweichen (Gay-Lussac, J. pr. **11**. 68).

Saures Ferrinickelsulfat $Fe(SO_4)_3 . NiSO_4 . 2H_2SO_4$ entsteht beim Mischen möglichst konz. Lsg. entsprechender Mengen beider Sulfate mit einem grossen Ueberschusse von konz. H_2SO_4 und Erhitzen auf 200°; gelb, krystallinisch (Etard, C. r. **87**. 602).

Basische Nickelsulfate entstehen durch gelindes Glühen des neutralen (Tupputi) Salzes und durch Zusatz von zur vollständigen Fällung von $Ni(OH)_2$ unzulänglichen Mengen von Alkali, in diesem Falle als grüne Niederschläge (Berzelius). Durch NH_3 erhielt so Habermann (M. 5. 432) aus $NiSO_4$ eine gelblichgrüne Fällung von $7NiO . SO_3 . 7H_2O + 3H_2O$, durch Kochen mit Nickelkarbonat oder $BaCO_3$ Athanasesco (C. r. **103**. 271) hellgrüne Nädelchen von $6NiO . 5SO_3 + 4H_2O$.

Nickelsulfatammoniak $NiSO_4 . (NH_3)_6$ entsteht aus $NiSO_4$ und NH_3-Gas; hellviolettes Pulver, verliert beim Erhitzen NH_3 und etwas $(NH_4)_2SO_4$. Liefert mit H_2O eine blaue Lsg. und $Ni(OH)_2$ (Rose, P. A. **20**. 151). — $NiSO_4 . 4NH_3 + 2H_2O$, dunkelblaue Prismen, kryst. aus einer Lsg. von $NiSO_4$ in wässerigem NH_3 beim Verdunsten neben H_2SO_4 oder durch Abkühlen. Kann aus wenig warmem H_2O umkryst. werden. Zerfällt an der Luft zu einem hellblauen Pulver (Erdmann). Wird von Gmelin als $(NH_4)_2SO_4 + NiO(NH_3)_2$ angesehen.

Kaliumnickelsulfat $NiSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$, bläulichgrüne, monokline Kryst., isomorph mit dem analogen Ammoniumsalze und mit Ammoniummagnesiumsulfat (Murmann und Rotter, A. W. II. **34**. 156, Mit-

scherlich, Brooke, Ann. Phil. **22**. 438; Sénarmont, A. ch. [3] **33**. 391; Proust, Cooper, Watts, Schmidt). SG. 2,124 (Kopp), 2,221 bis 2,231 (Schröder). Nach Tobler (A. **95**. 193) lösen 100 Thle. H_2O

bei	0	10	14	20	30	36	49	55	60	75°
Thle. $K_2Ni(SO_4)_2$.	5,3	8,9	10,5	13,8	18,6	20,4	27,7	32,4	35,4	45,6

100 Thle. gesättigter Lsg. enthalten bei 20° 8,7, bei 40° 12,3, bei 60° 17,6, bei 80° 22,0 Thle. wasserfreien Salzes (v. Hauer, J. pr. **74**. 433). Löst sich in 8 bis 9 Thle. kalten H_2O (Tupputi). Ist nach Entwässerung gelb, schmilzt dann zu einer braunen, in der Kälte zu einer gelben Krystallmasse erstarrenden Flüss. (Pierre, A. ch. [3] **16**. 253).

Nickelammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 . NiSO_4 + 6H_2O$, blaugrüne, schwach dichroïtische, monokline Säulen, selten Tafeln (Murmann und Rotter, A. W. II. **34**. 135; Marignac, Rech. sur les form. crist. Genève 1851. 52; Mitscherlich, Sénarmont, A. ch. [3] **23**. 39). SG. 1,801 (Thomson), 1,915 (Kopp). 100 Thle. H_2O lösen nach Tobler (A. 95. 193)

bei	3,5	10	16	20	30	40	50	59	68	85°
Thle. $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$	1,8	3,2	5,8	5,9	8,3	11,5	14,4	16,7	18,8	28,6

100 Thle. ges. Lsg. enthalten nach v. Hauer (J. pr. **74**. 433)

bei	20	40	60	80°
Thle. $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$	9,4	13,2	18,6	23,1

Nach Link (Cr. A. 1796. **1**. 32) lösl. in 4 Thle. kaltem H_2O, fast ganz unlösl. in schwach saurer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ (Thompson, Ch. C. **1863**. 957). Dient zur galvanischen Vernickelung.

Magnesiumnickelsulfat $MgSO_4 . 3NiSO_4 + 28H_2O$. SG. 1,877 (Schiff).

Kaliummagnesiumnickelsulfat $2K_2SO_4 . MgSO_4 . NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ammoniummagnesiumnickelsulfat $2(NH_4)_2SO_4 . MgSO_4 . NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl, A. **94**. 57).

Zinknickelsulfat $ZnSO_4 . NiSO_4 + 13H_2O$, kryst. aus den Lsgn. der Komponenten bei langsamer Verdunstung in Form smaragdgrüner, durchsichtiger, monokliner Prismen; wasserfrei gelblichgrün (Pierre, A. ch. [3] **16**. 253). Damit äusserlich nicht übereinstimmend das von Tupputi durch Auflösen von Zn in schwefelsäurehaltiger Nickelsulfatlsg. (unter Entwickelung von H) erhaltene blassgrüne, dem rhombischen $NiSO_4 + 6H_2O$ gleichende Salz.

Saures Zinknickelsulfat $ZnSO_4 . NiSO_4 . H_2SO_4$ erhielt Etard (C. r. **87**. 602) analog dem sauren Ferrinickelsulfat; gelblich, kryst.

Kaliumzinknickelsulfat $2K_2SO_4 . ZnSO_4 . NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ammoniumzinknickelsulfat $2(NH_4)_2SO_4 . ZnSO_4 . NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Cuprinickelsulfat $CuSO_4 . 2NiSO_4 + 21H_2O$ (v. Hauer, s. d. analoge Co-Salz). — $CuSO_4 . 2NiSO_4 + 18H_2O$, monoklin oder tetragonal, je nach der Art des in die übersättigte Lsg. eingeworfenen Kryst. von $NiSO_4 + 6H_2O$ (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **66**. 497). Ueber isomorphe Mischkrystalle von $CuSO_4$ und $NiSO_4$, ihren Wassergehalt und ihre Krystallform s. Mitscherlich, Weltzien (A. **91**. 293), Brooke (Ann. Phil. **23**. 117).

Kaliumcuprinickelsulfat $2K_2SO_4.CuSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ammoniumcuprinickelsulfat $2(NH_4)_2SO_4.CuSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Saures Aluminiumnickelsulfat $Al_2(SO_4)_3.2NiSO_4.H_2SO_4$ erhielt Etard (C. r. **87**. 602) wie saures Ferrinickelsulfat; gelblich, kryst.

Kaliummanganonickelsulfat $2K_2SO_4.MnSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ammoniummanganonickelsulfat $2(NH_4)_2SO_4.MnSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ferronickelsulfat. Grüne Rauten; verwittert an der Luft zu einem gelben Pulver (Link, Cr. **1796**. 1. 31).

Kaliumferronickelsulfat $2K_2SO_4.FeSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ammoniumferronickelsulfat $2(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.NiSO_9 + 12H_2O$ (Vohl).

Kaliumkobaltonickelsulfat $2K_2SO_4.CoSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Ammoniumkobaltonickelsulfat $2(NH_4)_2SO_4.CoSO_4.NiSO_4 + 12H_2O$ (Vohl).

Nickel und Stickstoff.

Nickeloxydulammoniak ist nur als Lsg. bekannt, welche entsteht, wenn $Ni(OH)_2$, $Ni_2(OH)_6$ oder NiO in wässerigem NH_3 gelöst wird. Diese Verbindungen lösen sich in derselben Reihenfolge in NH_3: sehr leicht unter Zurücklassung grüner Flocken, mässig leicht unter Entwickelung von N, sehr langsam zu einer bei Ueberschuss von NH_3 violblauen, sonst lavendelblauen Flüss., welche Seide, aber nicht Cellulose löst (Schlossberger, A. **107**. 21). Beim Erhitzen entlässt die Lsg. alles NH_3 und scheidet kryst. $Ni(OH)_2$ aus. Alkalien fällen Nickelhydroxydul, CO_2 basisches Karbonat (Tupputi).

Nickelnitrit $Ni(NO_2)_2$, durch Umsetzung von $Ba(NO_2)_2$ und $NiSO_4$, Filtrieren und Verdunsten unter Vermeidung jeder Erwärmung; rothgelbe Krystallkrusten, luftbeständig, trocken auch bei 100° haltbar. Die grüne wässerige Lsg. wird durch Alk. nicht gefällt. Die wässerige Lsg. zersetzt sich bei 80 bis 90° unter Bildung eines grünen basischen Nickelnitrits (Lang, J. **1862**. 100). Hampe vermochte nach demselben Verfahren nur das basische Salz $NiO.Ni(NO_2)_2$ zu erhalten (Hampe, J. **1863**. 162).

Kaliumnickelnitrit $4KNO_2.Ni(NO_2)_2$ scheidet sich bei Mischung einer Lsg. von $Ni(NO_3)_2$, $Ni(NO_2)_2$ oder $Ni(C_2H_3O_2)_2$ mit überschüssigem KNO_2 in schönen bräunlichrothen, luftbeständigen, in H_2O sehr leicht grün lösl. Octaëdern aus, welche beim Verdunsten der Lsg. wieder unverändert auskryst. Beim Kochen der Lsg. tritt Zersetzung ein (Fischer, P. A. **74**. 115; Hampe, A. **125**. 346; Lang, J. **1862**. 101).

Natriumnickelnitrit konnte von Lang nicht kryst. erhalten werden.

Ammoniumnickelnitrit $4NH_4NO_2.Ni(NO_2)_2$ scheidet sich aus einer gemischten Lsg. von Nickelacetat und überschüssigem NH_4NO_2 auf Zusatz von Alk. in glänzenden, kirschrothen, monoklinen Krystallen aus. Vor Zusatz von Alk. macht man zweckmässig ammoniakalisch. Löst sich leicht mit grüner Farbe in H_2O. Die Lsg. zersetzt sich besonders rasch beim Erwärmen unter Abscheidung eines hellgrünen Niederschlages. Zersetzt sich auch an feuchter Luft unter vorübergehender

rosenrother, schliesslich unter grüner Verfärbung. Bei 100° tritt Grünfärbung und Entwickelung von NH_3, bei höherer T. Entzündung und Verglimmen zu NiO ein (Erdmann, J. pr. **97**. 395).

Kaliumcalciumnitrit $2KNO_2 . Ca(NO_2)_2 . Ni(NO_2)_2$, gelber, wlösl., kryst. Niederschlag, aus wässeriger Lsg. langsam ausgeschieden, durchsichtige, gelbliche, gut ausgebildete Reguläroctaëder (Erdmann l. c.). Entsteht auf Zusatz überschüssiger Lsg. von KNO_2 zu einer Mischung von Ni- und $CaCl_2$-Lsg. (Künzel, Fr. 3. 161), auch aus Kaliumnickelnitrit und $CaCl_2$. Sehr schwer in kaltem, ziemlich, doch unter theilweiser Zersetzung, mit grüner Farbe in heissem H_2O lösl. Wird aus wässeriger Lsg. durch Alk. gefällt (Erdmann).

Kaliumstrontiumnickelnitrit $2KNO_2 . Sr(NO_2)_2 Ni(NO_2)_2$, dargestellt wie das Ba-Salz; röthlichgelber, kryst. Niederschlag oder harte Krusten mikroskopischer Würfel (Erdmann).

Baryumnickelnitrit $2Ba(NO_2)_2 . Ni(NO_2)_2$, hellrother, pulveriger, an den Wandungen haftender Niederschlag aus Lsgn. von $Ba(NO_2)_2$ und $Ni(C_2H_3O_2)_2$. In H_2O mit grüner Farbe lösl., zersetzt sich beim Aufbewahren (Lang, Erdmann).

Kaliumbaryumnickelnitrit $2KNO_2 . Ba(NO_2)_2 . Ni(NO_2)_2$ wurde von Erdmann wie das Ca-Salz, von Lang durch Umsetzung von $Ba(C_2H_3O_2)_2$ mit $4KNO_2 . Ni(NO_2)_2$ oder durch Fällung von Nickelacetat mit $2KNO_2 + Ba(NO_2)_2$ als bräunlichgelber Niederschlag mikroskopischer quadratischer Tafeln erhalten. Schwer lösl. in kaltem, leichter und mit grüner Farbe unter theilweiser Zersetzung in heissem H_2O, unlösl. in Alk.

Neutrales Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ kryst., wenn die Lsg. des Ni in verd. HNO_3 bei 40 bis 50° verdunstet oder abgekühlt wird. Monokline, smaragdgrüne Kryst., isomorph mit $Co(NO_3)_2$. In der Kälte werden anders aussehende blätterige Kryst. von gleicher Zusammensetzung abgeschieden (Marignac, J. **1856**. 402). An trockener Luft schwach verwitterbar, an feuchter zerfliessend. Löst sich in 2 Thln. kaltem H_2O, auch in Alk. (Marignac, Tupputi) S. 56,7, Sied. 136,7 (Ordway, J. **1859**. 114). Fängt an Säure zu verlieren, nachdem 3 Mol. H_2O entwichen (Ordway), und hinterlässt dann mehr oder weniger basische Salze, von welchen eines mit 88% NiO gelbgrün und in H_2O unlösl. ist (Proust). Bildungswärme (aus Ni, O_2, $2NO_2$, $6H_2O$) 124720 cal., Lösungswärme —7470 cal. (Thomsen III. 307).

Nickelnitrat-Ammoniak $Ni(NO_3)_2 . 4NH_3 + H_2O$ wird durch Alk. aus der Lsg. des $Ni(NO_3)_2$ in wässerigem NH_3 gefällt oder scheidet sich in grossen saphirblauen, durchsichtigen Octaëdern aus einer solchen Lsg. bei Winterkälte aus. Verliert an der Luft NH_3 unter Zerfall zu einem bläulichweissen Pulver, welches an feuchter Luft zerfliesst. Zersetzt sich in Lsg. beim Kochen um so leichter, je verd. diese ist (Erdmann). Enthält nach Laurent nur neben H_2SO_4 getrocknet 1 Mol. H_2O, sonst 2 Mol. (A. ch. [3] **36**. 353).

Ammoniumnickelnitrat, grüne undeutliche Krystalle, lösl. in 3 Thln. kaltem H_2O (Thénard, Scher. J. **10**. 428).

Nickelchloridnitrat-Ammoniak $NiCl_2 . 6Ni(NO_3)_2 . 30NH_3 + 16H_2O$. Darstellung nicht angegeben. Blaue zerfliessliche Octaëder von schwach ammoniakalischem Geruche (Schwarz, A. W. II. **1850**. 272; J. **1850**. 331).

Nickel und Phosphor.

Phosphornickel Ni_5P_2 entsteht aus glühendem Ni und P (Pelletier) oder durch Schmelzen von Ni, glasiger Phosphorsäure und Kohle (Pelletier) oder durch Erhitzen von 6 bis 8 Thln. Nickelfeile oder NiO mit 10 Thln. Knochenasche, 7 Thln. Quarzpulver und 1 Thl. Kohle im Kohletiegel (Berthier). Silberweiss, spröde, von blätteriger (Berthier, Lampadius) oder nadeliger (Pelletier) Struktur, nicht magnetisch. — Ni_2P aus $5NiO.P_2O_5$ (?, soll wohl heissen $4NiO.P_2O_5$) und H in der Weissglut; weissgrau, stark metallglänzend, unlösl. in HCl (Struve, J. **1850**. 76). — Ni_3P_2 entsteht, wenn feinpulveriges, durch H reduzirtes Ni (Schrötter, A. W. **2**. 304; J. **1849**. 243) in P-Dampf geglüht wird (Davy), auch durch Erhitzen von $NiCl_2$ oder NiS in PH_3 (Rose, P. A. **24**. 332); weissgrau, kryst. (Davy, Schrötter) oder schwarz (Rose), unlösl. in HCl. SG. 5,99 (Schrötter).

Nickelhypophosphit $Ni(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$ entsteht aus der wässerigen Säure und $Ni(OH)_2$ in der Kälte (Rose, P. A. **12**. 91) oder aus $NiSO_4$ und $Ba(H_2PO_2)_2$ (Wurtz, A. ch. [3] **16**. 198), kryst. regulär (Rammelsberg, B. **5**. 494; Rose, Wurtz). Die Lsg. scheidet bei 100° einen Theil des Ni und H ab; bei 120° werden die zerriebenen und angefeuchteten Krystalle vollständig reduzirt. Zersetzung des trockenen Salzes beim Glühen: $3Ni(H_2PO_2)_2 = 2Ni(PO_3)_2 + NiP + PH_3 + 9H$ (Rammelsberg, Kraut in Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 543).

Nickelphosphit $Ni_2H_4P_2O_7$ scheidet sich aus der theilweise mit NH_3 neutralisirten Lsg. von PCl_3 in H_2O auf Zusatz von $NiCl_2$ nach einigem Stehen in Krystallschuppen, aus der Lsg. von PCl_3 in H_2O nach theilweiser Neutralisation mit Nickelkarbonat und Na_2CO_3 und Kochen als grüner Niederschlag ab (Rose, P. A. **9**. 41; Rammelsberg, P. A. **131**. 369). Hinterlässt beim Glühen $Ni_2P_2O_7$ neben Spuren von Phosphornickel, während H entweicht.

Neutrales Nickelorthophosphat $Ni_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ wird durch Fällung in apfelgrünen Flocken oder als smaragdgrüner, körniger Niederschlag erhalten. Nach dem Glühen gelb (Rammelsberg, P. A. **68**. 383), nach längerem Glühen braun (Struve). Wird durch H in der Glühhitze zu Ni_3P_2 (Rose).

Nickelorthophosphatammoniak, als blassapfelgrüne Flocken beim Kochen einer ammoniakalischen Lsg. von $Ni_3(PO_4)_2$ (Tupputi), als blaugrünes Pulver durch Fällen, in Form von Krystallkörnern durch Ueberschichten einer solchen Lsg. mit Alk. (Erdmann), als grüner Niederschlag durch Stehen einer ammoniakalischen Lsg. von $Ni(PO_3)_2$ an der Luft (Persoz, A. ch. **56**. 333) erhalten.

Natriumnickelorthophosphat ist der durch mehrtägige Digestion mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels entstandene, kryst. gewordene Niederschlag (Debray, C. r. **59**. 40).

Ammoniumnickelorthophosphat $Ni(NH_4)PO_4 + 2H_2O$, weisslichgrüner Niederschlag, in Berührung mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels $(NH_4)_2HPO_4$, ins krystallinische Salz $Ni(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ über-

gehend (Debray, C. r. 59. 40; Chancel, Précis d'anal. ch. qual., Paris 1862. 260). Wird durch siedendes H_2O in Nickel- und Ammoniumphosphat zerlegt.

Magnesiumnickelorthophosphat, Niederschlag aus gemischten Lsgn. von Ni- und Mg-Orthophosphat in Säuren durch NH_3, auch bei vorwaltendem Mg in den ersten Fällungen enthalten (Rose).

Nickelpyrophosphat $Ni_2P_2O_7 + 6H_2O$, hellgrüner Niederschlag aus $NiSO_4$ und $Na_4P_2O_7$; in wässeriger H_2SO_3 gelöst und gekocht wird es kryst. ausgeschieden. Lösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels, in Mineralsäuren und in NH_3. Aus der ammoniakalischen Lsg. wird, falls gleichzeitig Co zugegen, durch Alk. nur $Ni_2P_2O_7$ gefällt (Schwarzenberg, A. 65. 158). Wird durch H_2O bei 280 bis 300° in neutrales Orthophosphat und gelöst bleibendes saures Pyrophosphat zerlegt (Reynoso, C. r. 34. 795).

Natriumnickelpyrophosphat $Ni_{10}Na_{16}(P_2O_7)_9$, durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit NiO erhalten; gelbe, zu einem braunen Glase schmelzende Prismen (Wallroth, Bl. [2] 39. 316).

Nickeldimetaphosphat NiP_2O_6, durch Erhitzen von NiO mit überschüssiger H_3PO_4 auf 316° (Madrell, A. 61. 58) erhalten; grüngelb, unlösl. in verd. Säuren und in H_2O, lösl. in starker H_2SO_4. Durch Schmelzen mit HPO_3 und etwas Silberphosphat kryst. zu erhalten (Hautefeuille und Margottet, J. 1883. 319).

Nickelhexametaphosphat. $NiCl_2$, nicht aber $NiSO_4$ gibt mit Natriumhexametaphosphat einen grünlichweissen, beim Schütteln sich zu öligen Tropfen sammelnden, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. Niederschlag (Rose, Traité chim. anal., Paris 1859. I. 535).

Natriumnickelmetaphosphat $NaPO_3 . 3Ni(PO_3)_2$, wie das Kobaltsalz erhalten; grünlichgelbes Pulver, unlösl. in verd. Säuren und in H_2O, lösl. in starker H_2SO_4 (Madrell, A. 61. 56).

Nickel und Arsen.

Arsennickel Ni_2As, wurde von Gehlen durch Erhitzen der Elemente im geschlossenen Tiegel als pulveriger oder spröder Körper, von Berthier durch Weissglühen von Nickelarseniat im Kohletiegel grauweiss, spröde und nicht magnetisch erhalten. — Ueber Ni_3As_2, ein selten auftretendes, kryst. Hüttenprodukt, siehe Wöhler (P. A. 25. 302) und Gurlt (Pyrogene künstl. Miner., Freiberg 1857. 35), über Plakodin, wahrscheinlich gegen die Ansicht von Breithaupt (P. A. 53. 631) gleichfalls ein Hüttenprodukt, Plattner (P. A. 58. 283), Rose (P. A. 84. 589), Plattner (P. A. 85. 461). Analysen von Kobalt- und Nickelspeisen: Schlossberger (P. A. 84. 589), Anthon (J. pr. 9. 12), Francis (P. A. 50. 519), Schneider (J. pr. 43. 317), Schnabel (P. A. 71. 516; 84. 587), Wagner (Handbuch der chem. Technologie, Leipzig 1888). — NiAs, natürlich als Niccolit oder Kupfernickel. — $NiAs_2$; natürlich als Chloanthit und Rammelsbergit.

Nickelarsenit $Ni_3As_4O_9 + 4H_2O$ entsteht als grünlichweisser Niederschlag durch raschen Zusatz von $K_4As_2O_5$ zu einer viel NH_4Cl

enthaltenden $NiCl_2$-Lsg. Löst sich in NH_3 mit violetter Farbe (Girard, C. r. **34**. 918). Auf Zusatz von Kaliumarsenit mit viel KOH oder NaOH entsteht in Ni-Lsgn. kein Niederschlag (Reynoso, C. r. **31**. 68). Nickelarsenit, nach Berzelius ein apfelgrüner Niederschlag, hinterlässt beim Glühen nur NiO (Berzelius).

Neutrales Nickelarseniat $Ni_3AsO_4 + 8H_2O$ findet sich H_2O-frei als Nickelblüthe oder Annabergit. — $Ni_3(AsO_4)_2 + 2H_2O$ entsteht in tiefgrünen, hexagonalen Blättern beim Erhitzen einer verd. Lsg. von Nickelkarbonat in überschüssiger H_3AsO_4 auf 225 bis 240° (Coloriano. Bl. **45**. 240).

Basische Nickelarseniate. $Ni_2(OH)AsO_4$ entsteht, wenn eine Lsg. von 1 g $Ni(NO_3)_2$ in 5 ccm H_2O mit einer Lsg. von 0,5 g Na_2HAsO_4 in 5 ccm H_2O gemengt und nach Zusatz von 35 ccm H_2O auf 235 bis 260° erh. wird; grüne, durchsichtige, hexagonale Prismen (Coloriano l. c.).

$5NiO . As_2O_5$ findet sich natürlich, $4NiO . As_2O_5$ als Hüttenprodukt, entstanden durch Oxydation von Kobaltspeise (Hausmann, Beitr. zu metallurg. Krystallk., Göttingen **1852**. 50).

Schwefelarsennickel NiSAs findet sich natürlich als Gersdorffit.

Nickelsulfarsenit $Ni_2As_2S_5$, schwarzer Niederschlag (Berzelius).

Nickelsulfarseniat $Ni_3(AsS_4)_2$ und $Ni_2As_2S_7$ (Berzelius).

Nickel und Antimon.

Antimonnickel Ni_3Sb_2, dunkelviolette Legirung, verliert Sb beim Erhitzen an der Luft, nicht bei Luftabschluss (Christofle, Comb. de l'antimoine, Göttingen **1863**. 19). NiSb findet sich natürlich als Breithauptit. Auch aus den Elementen darstellbar (Gehlen, Stromeyer, Schw. **69**. 252).

Nickelantimoniat $Ni(SbO_3)_2 + 6H_2O$ wird aus $NiSO_4$ und $NaSbO_3$ durch Fällung in der Hitze erhalten; hellgrüner, flockiger Niederschlag, verliert beim Glühen das H_2O unter Feuererscheinung. — $Ni(SbO_3)_2 + 12H_2O$ scheidet sich aus dem Filtr. des Hexahydrats allmählich in Form dunkelgrüner Krystallkörner aus, oder beim Kochen des Hexahydrats mit sehr viel H_2O als kryst. Krusten (Heffter, P. A. **86**. 446).

Antimonschwefelnickel NiSbS findet sich natürlich als Ullmannit.

Nickelsulfantimoniat $Ni_3(SbS_4)_2$ wird aus Ni-Salzlsgn. durch Schlippesches Salz gefällt; schwarzer, an der Luft oxydabler Niederschlag, durch HCl zersetzlich (Rammelsberg).

Nickel und Wismuth.

Wismuthnickel, spröd, blätterig (Cronstedt).

Schwefelwismuthnickel findet sich natürlich als Wismuthnickelkies (Nickelwismuthglanz, Grünanuit). — $Ni_5Bi_{24}S_2$ (Werther, J. pr. **55**. 227).

Nickel und Kohlenstoff.

Ni und C verbinden sich ähnlich wie Fe und C. Daher ist alles durch Kohle reduzirte und in Berührung mit Kohle geschmolzene Ni C-haltig. Siehe S. 493. Vor dem Knallgasgebläse gekohltes Ni ist messinggelb, spröde, magnetisch (Döbereiner, N. Trommsd. **4.** 1, 293). Vergl. auch Boss und Irving (Ann. Phil. **1862.** 149). Beim Glühen von Nickelcyanür bleibt C-haltiges Ni (Gemenge oder Verbindung?) zurück. C-haltiges Ni entsteht auch beim Ueberleiten von Kohlenwasserstoffen über roth glühendes Ni neben H, oder von CO neben CO_2 (Mond und Langer, Ch. C. **1891.** II. 32; vergl. Mond, Langer und Quincke, Ch. N. **62.** 97). Vergl. weiter unten bei Nickelkarbonyl.

Nickeltetrakarbonyl $Ni(CO)_4$ entsteht beim Ueberleiten von CO über Ni bei 100°; farblose Flüss. vom Sied. 43° bei 751 mm und SG. 1,3815 bei 17°, erstarrt bei —25° zu nadelförmigen Kryst., wird von verd. Säuren nicht angegriffen, von konz. HNO_3 oxydirt; reduzirt ammoniakalische Ag- und Cu-Lsg., liefert mit Cl Phosgen und $NiCl_2$, wird bei 180° in Ni und CO zerlegt (Mond, Langer und Quincke, Ch. N. **62.** 97; Mond, Ch. C. **1892.** 2. 1062). Berthelot (C. r. **112.** 1343) fand den Sied. bei 46°. Löst sich nach ihm weder in H_2O noch in verd. Säuren oder Alkalien, noch in saurer Lsg. von Cu_2Cl_2, leicht in Kohlenwasserstoffen, besonders in Terpentinöl. Für sich ist es sowohl als Dampf wie als Flüss. bei gewöhnlicher T. und Ausschluss der Luft beständig, bei Luftzutritt oxydirt es sich. Bei langsamem Erhitzen zerfällt es in CO und Ni, bei raschem zerfällt es nach: $Ni(CO)_4 = Ni + 2CO_2 + 2C$. Ueber die thermischen Verhältnisse dieser Reaktion siehe das Original. Mit O oder Luft gemengt, explodirt $Ni(CO)_4$ in Berührung mit einem glühenden Körper, unter Umständen, auch wenn man es über Hg lebhaft schüttelt. Bei längerer Aufbewahrung des mit O gemengten Dampfes über H_2O tritt langsame Oxydation unter Bildung verschieden gefärbter Niederschläge ein. Konz. H_2SO_4 bringt trockenes $Ni(CO)_4$ nach wenigen Augenblicken zur Explosion und Entflammung, während der mit N verd. Dampf durch konz. H_2SO_4 langsam zersetzt wird. An die Stelle des $Ni(CO)_4$ tritt das vierfache Vol. eines gasförmigen Zersetzungsproduktes, während Ni sich zu $NiSO_4$ löst und die H_2SO_4 zum Theile reduzirt wird. KOH ist ohne Einwirkung. Wird zum Gemenge des Dampfes von $Ni(CO)_4$ und NH_3 etwas O gebracht, so scheidet sich ein weisslicher Niederschlag ab, der in der Wärme unter Schwärzung zersetzt wird. Beim Mischen von NO_2 mit dem Dampfe oder beim Einleiten von NO_2 in die flüss. Verbindung entstehen blaue Dämpfe, bei genügender Menge von NO_2 bildet sich CO_2, CO und eine gasförmige Ni-Verbindung, welche, bei Gegenwart von überschüssigem NO_2 beständig, durch wenig O in Form einer neuen blauen Ni-Verbindung niedergeschlagen wird.

Der Dampf der Verbindung brennt mit leuchtender Flamme, deren Leuchten durch Abscheidung von Ni bewirkt wird; ihr Spectrum ist kontinuirlich. In einer Geissler'schen Röhre bei 5 mm Druck erhält man nur das Kohlenoxydspectrum. Die D. und das kryoskopische Verhalten in Benzollsg. entsprechen der Molekularformel $Ni(CO)_4$.

SG.	1,36153	1,34545	1,32446	1,31032	1,29832	1,28644	1,27132
bei	0	8	14	20	25	30	36°

Daraus $Vt = Vo(1 + 0,0016228t + 0,000006068t^2 + 0,0000000505t^3)$. Mittlerer kubischer Ausdehnungskoëffizient zwischen 0° und 36° = 0,001853. $Ni(CO)_4$ besitzt demnach nach dem Ae. und C_2H_5Cl den grössten mittleren Ausdehnungskoëffizienten unter allen gut untersuchten organischen Flüss. Unter anorganischen hat nur $SiCl_4$ einen grösseren. Dispersionsvermögen je nach Anwendung der Ketteler'schen oder Gladstone'schen Formel etwas schwächer oder stärker als das des CS_2. Das atomistische Brechungsvermögen des Ni ist im $Ni(CO)_4$ drei- bis viermal grösser als im Metall oder in den Salzen. Dies bestätigt die oft gemachte Annahme, dass die hauptsächlichste Ursache der Schwankung des Brechungsvermögens der Elemente in der Veränderung der W. zu suchen sei und dass das Brechungsvermögen mit dem Bindungsvermögen steigt. Denn während das Ni gewöhnlich zweiwerthig ist, ist es im $Ni(CO)_4$ wahrscheinlich achtwerthig (?, Mond und Nasini, Rendic. Acad. Linc. Rom. 7. 411).

$Ni(CO)_4$ wirkt subkutan injizirt als starkes Gift. Seine Dämpfe werden, im Betrage von 0,5 % der Luft beigemischt, gefährlich. Die Symptome sind dieselben wie bei einer Vergiftung mit CO, auch ist bei Vergiftung mit $Ni(CO)_4$ CO-Hämoglobin im Blut spektroskopisch nachweisbar; ausserdem lässt sich im Blute Ni nachweisen. Wirkt in sehr kleinen Dosen temperaturerniedrigend, ist jedoch, weil nicht unzersetzt lösl. und aufbewahrbar, als Antipyreticum nicht zu verwenden (Mac Kendrick und Snodgras, Brit. med. Journ. **1891**. 1217). Da sein Dampf auf heissen Flächen Ni abscheidet, wird es zum Vernickeln von Metallgegenständen verwendet. Die Bildung des $Ni(CO)_4$ lässt sich auch zur technischen Darstellung von reinem Ni verwerthen (Mond).

Neutrales Nickelkarbonat $NiCO_3$ erhielt Sénarmont (A. ch. [3] 30. 138) durch Erhitzen von $NiCl_2$-Lsg. mit $CaCO_3$ im geschlossenen Rohre auf 150° oder aus $NiCl_2$ und mit CO_2 übersättigter Lsg. von Na_2CO_3 als blassgrüne, durchsichtige, mikroskopische Rhomboëder, welche durch konz. HCl oder HNO_3 in der Kälte nicht verändert werden. — $NiCO_3 + 6H_2O$ wurde von Deville wie das Kobaltsalz mittelst $NaHCO_3$ oder $(NH_4)HCO_3$ dargestellt. Schwer frei von Na zu erhalten; kleine Rhomboëder oder monokline Prismen (A. ch. 3. 35, 446).

Basische Nickelkarbonate. $2NiO.NiCO_3 + 6H_2O$ findet sich natürlich als Nickelsmaragd (Texasit, Zaratit). — $4NiO.NiCO_3 + 8H_2O$ ist nach Lefort (J. **1847** und **1848**. 444) der mit neutralem Alkalikarbonat in der Kälte gefällte hellgrüne Niederschlag, nach Rose, gleichgültig bei welcher Konzentration gefällt wurde, $4NiO.NiCO_3 + 5H_2O$ (bei 100° getrocknet; P. A. **84**. 563), selbst wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wurde. Dasselbe basische Nickelkarbonat fällt nach Setterberg aus konz. Lsg. von $NiCl_2$ durch $KHCO_3$ in der Siedhitze heraus. Dieser Niederschlag verliert bei 150° $2H_2O$, bei 200° $3H_2O$ und bereits etwas CO_2, bei 300° hinterbleibt $Ni_8O_9 + H_2O$ (Rose). Im Uebrigen variirt die Zusammensetzung des durch Fällung erhaltenen, stets basischen Nickelkarbonats je nach den Umständen bei der Fällung (Berthier, A. ch. **13**. 61; Setterberg, P. A. **19**. 56).

Kaliumnickelkarbonat $K_2CO_3.NiCO_3$ scheidet sich aus $Ni(NO_3)_2$ und zweidrittelgesättigtem Kaliumkarbonat im Ueberschusse nach mehrtägigem Stehen aus. Der anfänglich entstandene amorphe Niederschlag bildet sich allmählich zu glänzenden, apfelgrünen Krystallnadeln um (Deville, A. ch. 33. 36). — Bei Anwendung von $KHCO_3$ entsteht $KHCO_3.NiCO_3 + 4H_2O$ als grosse, dunkelgrüne, rhombische Prismen, durch H_2O zersetzlich (vergl. Rose, P. A. **84**. 566).

Natriumnickelkarbonat $Na_2CO_3.NiCO_3 + 10H_2O$ entsteht, wenn $Ni(NO_3)_2$ allmählich mit konz. Lsg. von zweidrittelgesättigtem Natriumkarbonat versetzt wird. Der anfangs flockige Niederschlag wird bald in kleine, würfelähnliche, grasgrüne Rhomboëder umgebildet (Deville l. c.).

Ammoniumnickelkarbonat $(NH_4)HCO_3.NiCO_3 + 4H_2O$ entsteht allmählich bei langem Stehen des durch Ammoniumbikarbonat in $Ni(NO_3)_2$ hervorgerufenen Niederschlages mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels in apfelgrünen Zwillingskrystallen (Deville, A. ch. [3] **35**. 452). Eine andere, nicht näher untersuchte Verbindung erhielt Tupputi durch Lösen von Nickelkarbonat in Ammoniumkarbonat und längeres Stehenlassen an der Luft in blassgrünen Flocken.

Nickelcyanür $4Ni(CN)_2 + 3H_2O$, grünlichweisser, unlösl. Niederschlag aus Nickelsalzlsgn. mit KCN oder aus Nickelacetat mit HCN (Rammelsberg, P. A. **92**. 115; Wöhler, Gehl. J. **6**. 234), verliert das H_2O erst gegen 200° und wird dabei braun. Löst sich leicht in KCN mit gelber Farbe, auch in Ammoniumkarbonat, beim Erwärmen auch in $(NH_4)_2SO_4$ und bernsteinsaurem Ammonium, schwer in NH_4Cl. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Ni und Kohlenstoffnickel, während CN und N entweichen. Liefert mit Alkalicyaniden wirkliche Doppelsalze — nicht Alkaliverbindungen einer Nickelcyanwasserstoffsäure — vom Typus $2MCN.Ni(CN)_2$, welche in H_2O lösl. sind und auf Zusatz stärkerer Säuren Nickelcyanür fallen lassen, während das Alkalicyanid zersetzt wird.

Kaliumnickelcyanür $2KCN.Ni(CN)_2 + H_2O$, morgenrothe, monokline Prismen (Rammelsberg, P. A. **90**. 35). SG. 1,875 bei 11°, 1,871 bei 14,5° (Clarke, J. **1877**. 43), kryst. auch mit $\frac{1}{2}H_2O$ (Rammelsberg, Berz. J. **18**. 163).

Natriumnickelcyanür $2NaCN.Ni(CN)_2 + 3H_2O$, gelbe, lange, sechsseitige Säulen, verliert das H_2O bei 150° (Rammelsberg).

Ammoniumnickelcyanür, gelbe Nadeln, sehr zersetzlich, daher nur spärlich zu erhalten.

Calciumnickelcyanür (Wöhler).

Strontiumnickelcyanür $Sr(CN)_2.Ni(CN)_2 + xH_2O$, monoklin (Handl. J. **1859**. 273).

Baryumnickelcyanür $Ba(CN)_2.Ni(CN)_2 + 3H_2O$, monoklin (Handl. Wesselky, B. **2**. 590).

Nickelferrocyanür $Ni_2Fe(CN)_6 + 14H_2O$ und $11H_2O$ (Wyrubow. Bl. **12**. 99), grünlichweisser Niederschlag. — $Ni_4[Fe(CN)]_7 + 47H_2O$ (Wyrubow).

Nickelferrocyanürammoniak $Ni_2Fe(CN)_6.10NH_3 + 4H_2O$ (Reynoso, **1850**. 358), ferner: $Ni_2Fe(CN)_6.4NH_3 + H_2O$; — $Ni_2Fe(CN)_6.2NH_3 + 4H_2O$ und $9H_2O$ (Gintl, J. **1868**. 305); — $Ni_2Fe(CN)_6.8NH_3 + 4H_2O$ (Gintl); — $Ni_2Fe(CN)_6.12NH_3 + 9H_2O$ (Gintl). — Andere

Nickelcyanürdoppelverbindungen: $K_2NiFe(CN)_6 + 3H_2O$ (Wyrubow). — $K_4Fe(CN)_6 + (Ni_5K_2)[Fe(CN)_6]_3 + 13H_2O$ (Wyrubow).

Nickelrhodanür, Nickelsulfocyanid $Ni(CNS)_2 + {}^1/_2 H_2O$ entsteht, wenn $Ni(OH)_2$ in wässeriger HCNS gelöst und eingedunstet wird; gelbliches, kryst. Pulver, lösl. in H_2O und in Alk., verliert das H_2O bei 150° (Meitzendorff, P. A. **56**. 63).

Nickelrhodanürammoniak $Ni(CNS)_2 . 4NH_3$, blaue Kryst., welche sich beim Verdunsten der Lsg. von $Ni(CNS)_2$ in wässerigem NH_3 bilden. Gibt an der Luft NH_3 ab, wird von H_2O unter Bildung von $Ni(OH)_2$ zersetzt (Meitzendorff l. c.).

Mercurinickelrhodanür $Hg(CNS)_2 . Ni(CNS)_2 + 2H_2O$ entsteht aus der gemischten Lsg. beider Salze; himmelblaue Nadeln, verliert das H_2O bei 120° (Clève, J. **1864**. 305).

Nickel und Silicium.

Ni vermag wie Fe, in Berührung mit kieselsäurehaltigen Substanzen reduzirt und geschmolzen, Si und, wenn C zugegen, gleichzeitig auch diesen aufzunehmen (siehe S. 493). Nach Winkler gibt es mit Si auf Weissglut erh. gesinterte Massen. Bei der Reduktion von Ni mittelst Al unter Quarz und Kryolith erhielt er einen sowohl Si als auch Al enthaltenden Regulus (J. pr. **91**. 204).

Natürliche Nickelsilikate und Nickelsilikat enthaltende Mineralien: Konarit $Ni_2Si_3O_8 + 3H_2O$, Rewdanskit $(NiFeMg)_3Si_2O_7$, Garnierit $2(NiMg)_5Si_4O_{13} + 3H_2O$, Alipit $(NiMg)_2Si_3O_8 + H_2O$, Genthit $(NiMg)_2Si_3O_8 + 6H_2O$. Ni-haltiges Kaliglas ist bläulich, Natronglas hyazinthfarbig.

Nickel und Bor.

Nickelborate. $Ni(BO_2)_2 + 2H_2O$, aus $NiSO_4$ durch Borax in der Kälte gefällt, gepresst, aber nicht gewaschen; apfelgrüner Niederschlag. — $Ni_3B_4O_9 + 5H_2O$, kalt gewaschener, bei 100° getrockneter Niederschlag; — $Ni_2B_2O_5 + xH_2O$ aus siedender Lsg. gefällter, abgepresster Niederschlag (Rose, P. A. 88. 299). Nickelborat schmilzt nach Berzelius zu einem hyazinthfarbigen Glase.

Nickellegirungen.

Ni und Sn liefern harte, spröde Legirungen von weisser Farbe.

Ni und Mg lassen sich nach Parkinson nicht legiren (Soc. [2] 5. 117).

Ni und Zn vereinigen sich beim Erhitzen, wenn genügend fein vertheilt, unter Feuererscheinung (Gehlen) oder sogar unter Explosion (v. Gersdorff, P. A. 8. 103) zu spröden Metallkügelchen oder einem schwärzlich violetten Pulver.

Ni und Pb vereinigen sich schwierig zu einer grauen, brüchigen Legirung von blätteriger Struktur und geringem Glanze (Cronstedt, Tupputi).

Ni und Cu bilden theils für sich, theils mit anderen Metallen eine Reihe technisch wichtiger Legirungen. Die des Cu und Ni sind sehr dehnbar und um so weisser, je mehr Ni sie enthalten. Ni verliert nach Erdmann schon durch wenig Cu seinen Magnetismus, erlangt ihn jedoch schon durch wenig Fe (Schw. 48. 138) wieder. 10 Thle. Cu + 1 Thl. Ni gibt eine blass kupferrothe, vollkommen dehnbare, 10 Thle. Cu + 2 Thle. Ni eine röthlichweisse, 10 Thle. Cu + 3 Thle. Ni eine fast ganz weisse, 10 Thle. Cu + 4 Thle. Ni eine vollkommen weisse, auf dem Probirsteine von Ag der Farbe nach nicht zu unterscheidende Legirung (Frick, Schw. 48. 141). Die Cu-Ni-Legirungen laufen an der Luft leichter an als Neusilber (s. u.) und absorbiren beim Schmelzen um so mehr Gas, je mehr Ni sie enthalten, derart, dass sie beim Granuliren oft gaseinschliessende Hohlkugeln bilden (Wharton und Künzel). Sie sind daher zur Anfertigung von Geschützen nicht tauglich. Sie finden hauptsächlich zur Herstellung von Scheidemünzen Anwendung. Die Eigenschaft, an der Luft bald die Silberfarbe zu verlieren und ein zwischen Silber und Blei liegendes Aussehen zu erhalten macht die sonst naheliegende Verwechselung mit Silbermünzen unmöglich, während ihre Härte und die in Folge derselben zu ihrer Herstellung erforderlichen sehr kräftigen Maschinen die Nachahmung erschwert. Die 1-Centstücke der Vereinigten Staaten von Nordamerika bestehen seit 1856 aus 12% Ni und 88% Cu. Belgien hat seit 1860, die Vereinigten Staaten von Nordamerika seit 1866 für die 3- und 5-Centsstücke, Brasilien seit 1872, das Deutsche Reich für die 5- und 10-Pfennigstücke seit 1873 eine Legirung von 25% Ni und 75% Cu eingeführt.

Zn, Cu und Ni bilden die als Neusilber, Argentan, Alfénide, Maillechort, Packfong, Packtong, Weisskupfer bekannten silberähnlichen Legirungen. In China schon seit langer Zeit in Gebrauch, wurden dieselben in Europa zuerst 1824 von Geitner in Schneeberg im Grossen dargestellt, nachdem schon 1770 zu Suhl der erste Versuch, aus dem dortigen Weisskupfer, einer Cu-Ni-Legirung, die in Form weisser Metallkörnchen in den Suhler Schlackenhalden vorgefunden wurde, durch Zusammenschmelzen mit Zn und Sn Packfong herzustellen, gemacht worden war. Das Mengenverhältniss von Cu, Zn und Ni in guten Neusilbersorten variirt meist zwischen 8:3:2 und 8:3:6. Zu wenig Ni macht das Argentan gelb, zu viel macht es hart und weniger zäh. Eine Legirung von 10 Thln. Cu, 5 Thln. Zn und 1 Thl. Ni ist blassgelb, aus 10 Thln. Cu, 7 Thln. Zn, 1 Thl. Ni gelbweiss und weniger dehnbar als die gute Argentanlegirung aus 8 Thln. Cu, 5 Thln. Zn und 3 Thln. Ni (Frick, Schw. 48. 141). Dem zwölflöthigen Silber ähnlich ist die Legirung aus 8 Thln. Cu, 2½ Thln. Zn und 3 Thln. Ni, während die gelbliche Komposition aus 8 Thln. Cu, 2,5 Thln. Zn und 2 Thln. Ni zu ordinäreren Waaren verarbeitet wird; bei demselben Verhältnisse von Cu:Zn erlangt die Legirung durch Vermehrung der Menge Ni auf 4 Thle. das Aussehen des hochpolirten Silbers; mit 6 Thln. Ni auf 8 Thle. Cu und 2,5 Thle. Zn kann sie eben noch kalt bearbeitet werden.

Analysen von Neusilber des Handels nach Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 737:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu . . .	40,4	66,0	26,3	54,0	59,0	59,1	63,34	62,40	62,63	57,4
Zn . . .	25,4	13,6	36,8	28,0	30,0	30,2	17,01	22,15	26,05	25,0
Ni . . .	31,6	19,3	36,8	18,0	10,0	9,7	19,13	15,05	10,85	13,0
Fe . . .	2,6	Spur	—	—	—	1,0	Spur	Spur	Spur	3,0

1 Chinesisches Packfong vom SG. 8,432 (Fyfe, Edinburgh Phil. J. 7. 69). 2 Pariser Maillechort (O. Henry). 3 Chinesisches Packfong (Keferstein). 4 Deutsches Neusilber (Bolley). 5 Alfénide (Bolley). 6 Alfénide, schlecht zu Tischgeräthen (Rochet). 7, 8, 9 Sheffielder Neusilber 1., 2., 3. Sorte zu Geschirren, die nachher versilbert werden (Louyet, J. **1847** und **1848**. 1040). 10 Sheffielder Argentan, sehr elastisch zu Planchetts (Elsner, J. **1847** und **1848**. 1040).

Solche Legirungen werden auf verschiedene Weise dargestellt. In England wird vorerst das Zn mit 50% Cu legirt (A), dann der Rest von Cu mit dem Ni unter Kohlepulver zusammengeschmolzen und nach vollkommener Vereinigung die Legirung A in kleinen Stücken unter Umrühren allmählich eingetragen. Nach Gersdorff (P. A. 8. 103) wird in die geschmolzene Cu-Ni-Mischung erh. Zn eingerührt oder es werden Cu und über demselben die zerkleinerten übrigen Metalle in einem Tiegel unter Kohlepulver im Windofen unter öfterem Umrühren bis zur völligen Lsg. des Ni geschmolzen. Man beschickt mit 2 Thln. Cu, 1 Thl. Ni, 1 Thl. Zn (Metall für Essbestecke) oder mit 5 Thln. Cu, 2 Thln. Ni, 2 Thln. Zn (für Messer- und Gabelhefte, Lichtscheeren u. s. w.), oder mit 3 Thln. Cu, 1 Thl. Zn, 1 Thl. Ni (für walzbares Metall). Für Gusswaaren fügt man dem ersten dieser Sätze 3% oder dem zweiten Satze 2% Pb hinzu. Will man Fe — bis 2,5% — in die Legirung bringen, was sie viel weisser, jedoch gleichzeitig härter und spröder macht, so muss dieses zuvor mit einem Theile des Cu legirt werden. Sollen die Legirungen hämmer-, walz- und dehnbar werden, so muss ihnen nach dem Erstarren durch Dunkelrothglühen die kryst. Struktur benommen werden. Gutes Argentan ist härter wie Ag, sehr politurfähig, nur um Weniges grauer als Ag. Zum Weisssieden dient ein Gemenge von 1 Thl. H_2SO_4 und 7 Thln. H_2O (v. Gersdorff). SG. 7,18 bis 8,948, nur bei beträchtlicherem Gehalte an Fe merklich magnetisch. An der Luft läuft es bei gewöhnlicher T. etwas gelb an. Beim Glühen an der Luft verbrennt das Zn. Essigsäure bildet nur bei Luftzutritt Grünspan. Es bleibt unter Kalilauge mit 0,3% KOH blank, wird in Kochsalzlsg. rothbraun, in Lsg. von NH_4Cl oder Weinstein schwarz mit grünen Flecken, in Oxalsäure schwarz, in Wein dunkelbraun (d'Arcet, J. Pharm. 23. 223).

Ni, Cu, Sn. Legirungen für Gusswaaren enthalten 30 Thle. Cu, 10 Thle. Ni, 17 Thle. Sn; Glockenmetall und Metall für Zapfenlager 2 Thle. Cu, 1 Thl. Ni, 1 Thl. Sn; Spiegelmetall 32 Thle. Cu, 2 Thle. Ni, 15,5 Thle. Sn (Elsner, Mitth. f. **1861** und **1862**. 86; Polyt. Notizblatt **1854**. 86; Bischoff, Das Kupfer und seine Legirungen. Berlin 1865).

Cu, Ni, Zn, Sn, Suhler Weisskupfer, mit 40,4% Cu, 24,3% Ni, 25,4% Zn und 2,6% Sn, diente zu Gewehrgarnituren (Keferstein in Bischoff, Das Kupfer und seine Legirungen. Berlin 1856). Eine ähnliche Legirung (weisse Nickelbronze) dient zu Instrumenten.

Ni, Cu, Zn, Pb mit 60 Thln. Cu, 20 Thln. Ni, 20 Thln. Zn, 3 Thln. Pb dient zu Gusswaaren (Karmarsch).

Ni, Cu, Zn, Fe siehe oben bei Neusilber.

Ni und Ag vereinigen sich nur schwierig zu dehnbaren Legirungen (Lampadius). Barruel hat durch Zusammenschmelzen von Ag mit sehr wenig Co, Ni und Fe auffallend harte Legirungen erhalten (C. r. **35**. 759).

Nickelamalgam hat Böttger (J. pr. **12**. 351) analog dem Kobaltamalgam mittelst Natriumamalgam erhalten. Besitzt ganz ähnliche Eigenschaften, ist nicht magnetisch. Ein festes, magnetisches Nickelamalgam hat Damour (J. pr. **17**. 346) mittelst Zinkamalgam ganz so dargestellt, wie dies beim Kobaltamalgam (S. 487) beschrieben wurde. Die Eigenschaften gleichen denen des analogen Kobaltamalgams.

Ni und Al. Al_6Ni, zinnweisse Krystallblätter vom SG. 3,647 erhielten Michel und Wöhler, als sie 8 Thle. Al, 3 Thle. sublimirtes $NiCl_2$ und 20 Thle. NaCl.KCl schmolzen und den Regulus mit verd. HCl behandelten (A. **115**. 102).

Ni und Fe finden sich legirt im Meteoreisen und lassen sich auch künstlich leicht legiren. 3 Thle. Ni und 2 Thle. Fe liefern ein graues, mässig hartes, dehnbares Produkt, dessen magnetische Kraft zu der des Fe sich verhält wie 35 : 55 (Lampadius, Schw. **10**. 176). Die Legirung von 1 Thl. Ni mit 10 Thln. Fe ist gelblich-grauweiss, weniger dehnbar und weniger rostend als Fe, die von 1 Thl. Ni mit 33 Thln. Fe etwas weisser, weniger rostend als Fe, gerade so dehnbar, vom SG. 7,804. 1 Thl. Ni liefert mit 10 Thln. Stahl eine damaszirte Legirung vom SG. 7,684, welche leichter rostet als Stahl (Faraday und Stodart, Gilb. **66**. 289).

Ni-Fe-Legirungen sind nach Riley (Ch. C. **1890**. I. 990 aus Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **49**. 161) in jedem entsprechend heissen Flammofen darstellbar. Die Schmelzungen beanspruchen 7 Stunden. Fast alles Ni geht ins Metall ein, so dass kaum etwas mit der Schlacke verloren geht. Die Abfälle von der Metallbearbeitung lassen sich ohne erheblichen Ni-Verlust wieder einschmelzen. In der Coquille ist das Metall ruhig und dünnflüssiger als das gewöhnliche Flussmetall. Es erstarrt rascher und scheint durchaus homogen zu sein. Legirungen mit 3 und 4,7% Ni zeigen erheblich grössere Elastizität und Bruchfestigkeit. Drei Legirungen mit 2 bis 4% Ni und 10% Ni, 0,5% Mn und 0,9 bis 0,85 bezw. 0,5% C waren sehr hart. Die Härte nimmt bis 20% Ni zu. Ein weiterer Zusatz macht das Metall weicher und dehnbarer, wobei der Einfluss des C neutralisirt wird. Die Legirung mit 25% Ni besitzt ausgewalzt und ungeglüht hohe Bruchfestigkeit und eine ziemlich bedeutende Elastizitätsgrenze, während sie im geglühten Zustande gute Bruchfestigkeit beibehält, aber an Elastizität bis auf 1/3 der Bruchfestigkeit herabsinkt. Die Dehnbarkeit steigt für 203 mm auf 40%. Die Verlängerung im ganzen Probestabe ist fast gleichförmig. Das Härten erhöht die Bruchfestigkeit, die Elastizität und die Härte ganz bedeutend. Bei Biegungsversuchen zeigt sich das Nickeleisen dem gewöhn-

lichen Fe überlegen. Legirungen mit bis 50% Ni nehmen gute Politur mit schöner Fläche an und die Farbe wird mit steigendem Ni-Gehalte lichter. Ni-reiche Legirungen rosten nicht, während Ni-arme in dieser Hinsicht anderes Flussmetall weit übertreffen. Legirungen mit bis 5% Ni lassen sich leicht abdrehen und hobeln, mehr Ni erschwert dies. Ni-ärmere Walzprodukte lassen sich geglüht und ungeglüht sehr gut lochen. Produkte mit 1% Ni schweissen sehr gut.

Ni und Co lassen sich leicht und in jedem Verhältnisse mit einander vereinigen.

Zeisel.

Chrom.

Cr; AG. 52,0, W. 2 (?) bis 6 (vielleicht auch 8).

Geschichtliches. 1797 von Vauquelin entdeckt. Er schied CrO_3, Cr_2O_3, auch das Metall aus sibirischem Rothbleierz ab, erkannte auch dessen Vorkommen im Spinell und Smaragd. Im Chromeisenstein wurde Cr 1797 von Tassaert aufgefunden. Aeltere Angaben finden sich bei: Vauquelin (A. ch. **25**. 21, 194; **70**. 70; Cr. A. 1798. **1**. 183; **1**. 276), Richter (N. Gegst. der Chemie **10**. 30; **11**. 37; Gehl. A. **5**. 351), Mussin-Pouschkin (Crell. A. 1798. **1**. 355; **2**. 444), Berzelius (A. ch. **17**. 7; Schw. **22**. 53; P. A. **1**. 34; Lehrbuch 1826), Brandenburger (Schw. J. **13**. 274; Scher. Nord. Bl. **1**. 190; Scher. Nord. A. **1**. 97; **2**. 126, 325; **3**. 61, 325; **4**. 187), Döbereiner (Schw. J. **22**. 476; N. Tr. **2**. 2, 426), Meissner (Gilb. A. **60**. 366), Lanaique (A. ch. **14**. 299), Berthier (A. ch. **17**. 56), Grouvelle (A. ch. **17**. 349), Thomson (A. Phil. **16**. 321), Unverdorben (Trommsd. N. Journ. d. Pharm. **9**. 1, 22), Moser (Abhandl. über das Cr. Wien 1824), Maus (P. A. **9**. 127; **11**. 83), Rose (P. A. **27**. 565; **45**. 183), Péligot (C. r. **19**. 609, 734; A. ch. **52**. 273; [3] **12**. 528; [3] **14**. 239), Moberg (J. pr. **20**. 175; **29**. 175; **43**. 125; **44**. 332), Berlin (P. A. **67**. 258), Traube (A. **66**. 87, 165), Elliot und Storer (Proceed. of the Am. Ac. of Science **5**. 192), Frémy (C. r. **47**. 883), Siewert (Z. der ges. Naturw. **18**. 244; A. **126**. 86; J. **14**. 240, 242).

Vorkommen. Am häufigsten als Chromit, Chromeisenstein $Cr_2O_3.FeO$; häufig ist Fe durch Mg (auch durch Cr), Cr durch Al oder Fe vertreten. Ueber Zusammensetzung, Varietäten vergl. u. A. Clouet (B. **17**. 1774), Péligot (Polyt. Journ. **193**. 40), Christomanos (B. **10**. 343). Seltener kommen vor: Rothbleierz, Krokoit, $PbCrO_4$, Melanochroit, $Pb_3Cr_2O_9$, Vauquelinit, $Cu_3Cr_2O_9 + 2Pb_3Cr_2O_9$, Chromocker, $CrO.OH$. In geringerer Menge findet sich Cr im Chromglimmer, in manchen Eisenerzen (daher auch in Fe), im Chromgranat, in manchen Serpentinen (Rose 1800), im Spinell, Rubin, Korund, im Bolus (vergl. u. A. Genth, J. pr. [2] **9**. 49; Kammerer, J. pr. [2] **11**. 79), in englischem (?) Graphit (bis 7%: Plattner bei Weger, Der Graphit. Berlin **1872**. 11), in Platinerz, auch in manchem verarbeiteten Pt (Vogel, J. **1873**. 291). In manchen Meteorsteinen wurde Chromit und Daubréelit $FeCr_2S_4$ gefunden.

Darstellung. Durch Reduktion von Cr_2O_3 mit Kohle bei höchster Ofentemperatur (Deville, A. ch. [3] **46.** 182; Richter, Vauquelin); mit KCN und Kohle (Longhlien, Am. J. [2] **45.** 131). Vergl. bei CrC. — Durch Reduktion von $PbCrO_4$ mit Kohle und Extraktion des Pb mit HNO_3 (Debray, Wurtz, Dict. **1.** 885), von Alkalichromaten mit SiO_2 und Kohle und Extraktion der Alkalisilikate (Rouff, B. **21.** 383). — Aus $CrCl_3$ und K (Berzelius, A. **49.** 247) oder Na-Dampf (Frémy. C. r. **44.** 633) oder H bei sehr hoher T. (Moberg, J. pr. **44.** 322). Man trägt ein Gemisch von $CrCl_3$, NaCl und Na in einen mit Al_2O_3 ausgefütterten glühenden Tiegel ein (Deville, C. r. **44.** 676). — Man erh. ein Gemenge von $CrCl_3$ und geschmolzenem KCl und NaCl mit Zn-Granalien und extrahirt den Zn-Regulus mit verd. HNO_3 (Wöhler, A. **111.** 230). Zettnow (P. A. **143.** 477) verwendet in gleicher Weise auf nassem Wege gewonnenes $CrCl_3$ und KCl. — Man schmilzt $CrCl_3$ mit KCl und Magnesiumfeilspähnen im hessischen Tiegel bei Rothglut, bringt die erkaltete Schmelze in H_2O und extrahirt mit verd. HNO_3. Man erhält sehr reines pulverförmiges Cr in guter Ausbeute (Glatzel, B. **23.** 3127). — Man elektrolysirt wässeriges $CrCl_2$ in der Wärme unter Anwendung eines Kohlecylinders als + und eines Platinstreifens als —Pol. Bei geringer Stromdichtigkeit entsteht nur Oxyduloxyd (Bunsen, P. A. **91.** 619). — Man destillirt Chromamalgam in Steinöldampf oder H-Strom (Vincent, J. **1862.** 146; Roussin, J. **1866.** 170; Moissan, C. r. **88.** 180). Vergl. auch Chromlegirungen.

Eigenschaften. Hellgraues schimmerndes Krystallpulver aus fast zinnweissen mikroskopischen Rhomboëdern (Wöhler), aus quadratischen Pyramiden (Bolley, Soc. Qu. J. **13.** 333). Durch Elektrolyse gewonnenes Chromblech ist spröde und dem Fe ähnlich (Bunsen l. c.). Schmilzt schwieriger als Pt (Deville). Schmilzt unter Zusatz von Borax in einem Deville'schen, mit Retortengraphit und Luftgebläse angeheizten Ofen bei der höchsten erreichbaren T. zu Stücken mit silberweissem Bruche (Glatzel l. c.). SG. 6,81 bei 25° (Wöhler), 6,7 (Bunsen), 6,7284 (Glatzel). Spez. Wärme 0,12162 (Jäger und Krüss, B. **22.** 2052). Nicht magnetisch (Wöhler; Glatzel). Nach Faraday (Phil. Trans. **1846.** 41) gehört Cr zu den magnetischen Körpern. Wiedemann leitet den Atommagnetismus des Cr aus Chromisalzen zu 41,9 ab ($Fe_2Cl_6 = 100$), derselben Zahl entspricht auch annähernd der Magnetismus des Chloropurpureo-, des Luteo- und Xanthochromchlorids, während sich aus demjenigen des Erythro- und Rhodochromchlorids die Werthe 35,70 und 32,27 ergeben (P. A. II. **32.** 452). Vergl. bei Ferrochrom. Funkenspectrum des Cr: Thalèn (A. ch. [4] **18.** 202), Huggins (P. A. **124.** 275, 621), Lecoq de Boisboudran (Les spectres lumineux), auch Ciamician (A. W. **76.** 499). — Flammenspectrum des verbrennenden CrO_2Cl_2: Vogel (B. **1888.** 2030). — Fluorescenzspectrum Cr-haltenden Al_2O_3 und G_2O_3: Lecoq de Boisboudran (C. r. **103.** 1107; **104.** 330, 1585; **105.** 261). — Absorptionsspectren von Cr-Verbindungen: Zimmermann (A. **213.** 258), Vogel (A. B. **1878.** 409 und Prakt. Spectralanalyse 253), Vierordt (B. **5.** 34), Sabatier (C. r. **103.** 49, 138), Glan (Am. J. [2] **3.** 54), Nichols (J. **1884.** 296), Carelly (B. **1884.** 2152) Akrojd (Phil. Mag. [5] **2.** 423), Bayley (Soc. **37.** 828, vergl. auch bei $CrCl_3$ und $K_3Cr(CN)_6$.

Cr oxydirt sich langsam, wenn an der Luft erh., leicht bei Gegenwart von KOH (Wöhler). Schmelzendes Na_2CO_3 ist ohne Wirkung. Verbrennt bei 200 bis 300° lebhaft zu Oxyd (Bunsen). Verbindet sich bei höherer T. direkt mit N. Zersetzt nicht kochendes H_2O, wird aber durch luftfreien Wasserdampf beim Glühen oxydirt. Löst sich leicht in H_2SO_4 oder HCl, nicht in HNO_3, selbst nicht in kochender. Löst sich in verd., aber nicht in konz. H_2SO_4. Gibt in CO_2 erh. Cr_2O_3 (Moissan, C. r. **88.** 180). Vergl. auch bei Cr und Cl, Br, S, C.

Durch Glühen von Oxyd mit Kohle erhaltenes, wohl Si haltendes Metall zeigt geringere Reaktionsfähigkeit, was Berzelius (A. **49.** 247) veranlasste, zwei allotropische Modifikationen des Cr anzunehmen.

Atomgewicht. Meyer-Seubert (Atomgew. der Elemente 1883) adoptirte vorläufig die Zahl 52,45 und berechnete die vorliegenden Bestimmungen wie folgt. Es ergab die Ueberführung von

$CrCl_2$ in AgCl (Péligot, A. ch. [3] **12.** 530)	52,20
$CrCl_2$ in Cr_2O_3 (Péligot, l. c.)	51,60
$CrCl_3$ in AgCl (Siewert, J. **1861.** 241)	52,09
$Cr_2(SO_4)_3$ in Cr_2O_3 (Moberg, J. pr. **43.** 114; **44.** 322) 53,08 und	53,60
$(NH_4)_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ (Moberg l. c.)	53,45
Die Analyse von Chromacetat (Péligot l. c.)	52,57
Die Relation von $K_2Cr_2O_7$:$KClO_3$ (Kessler, P. A. **95.** 210)	52,10
Die Relation von $K_2Cr_2O_7$:As_2O_3 (Kessler, l. c.) . . .	52,06
$BaCrO_4$ zu $BaSO_4$ (Berzelius, Berz. J. **25.** 46)	54,34
$BaCrO_4$ zu $BaSO_4$ (Lefort, J. pr. **51.** 261)	52,88
$BaCrO_4$ aus $BaCl_2$ (Wildenstein, J. pr. **59.** 27) . . .	53,38
$BaCrO_4$ aus $Ba(NO_3)_2$ (Berzelius, P. A. **8.** 22)	55,89
Ag_2CrO_4 in AgCl (Berlin, Ofers. Ak. Forrh. 1845. J. pr. **38.** 145)	52,09
Ag_2CrO_4 in Cr_2O_3 (Berlin, l. c.)	52,49
$Ag_2Cr_2O_7$ in AgCl und in Cr_2O_3 (Berlin, l. c.) 52,57 und	52,31

Seitdem sind wiederholt Bestimmungen ausgeführt worden, die 52,45 als zu hoch erscheinen lassen. Baubigny (C. r. **98.** 146) fand durch Bestimmung von Cr_2O_3 in violettem $Cr_2(SO_4)_3$ 52,161. Meineke (A. **261.** 339) fand die Bestimmung von Ag in Ag_2CrO_4 durch direkte Umwandlung in AgCl unzulässig, da dieses in $CrCl_3$ merklich lösl. ist. Er ermittelte in Ag_2CrO_4 und $Ag_2CrO_4 . 4NH_3$ durch Fällung als AgS aus AgCl:Cr_2O_3 für Cr die Zahl 51,99 (Min. 51,92, Max. 52,12), durch jodometrische Bestimmung 52,02. Ebenso aus $K_2Cr_2O_7$ 51,91 und aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 51,94, aus letzterem Salze durch Umwandlung in Cr_2O_3 51,99. Für den wahrscheinlichsten Werth seiner sämmtlichen Analysen hält Meineke 51,94, ebenso berechnet er Rawson's (Soc. **55.** 213) Zahl 52,061 [aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in Cr_2O_3] durch Beziehung auf SG. im leeren Raum zu 51,98. Für die Berechnung der Zusammensetzung der Verbindungen ist hier die Zahl 52,0 benutzt worden.

Werthigkeit. Das Cr in $CrCl_2$ und den Chromoverbindungen zweiwerthig anzunehmen, verbietet die eher für Cr_2Cl_4 stimmende D. Die D. des $CrCl_3$ führt zur Annahme der Trivalenz des Cr. In der Chromsäurereihe ist nach dem kryoskopischen Verhalten von wässerigen Lsgn. des CrO_3 und von Chromaten und nach D. von CrO_2Cl_2 Cr sechswerthig und in der Ueberchromsäure, wenn sie nach: H_2CrO_5 [$= O_3Cr(OH)_2$] zusammengesetzt ist, vielleicht achtwerthig.

Erkennung. Sämmtliche Cr-Verbindungen liefern beim Schmelzen mit Alkalikarbonat und -nitrat oder -chlorat Alkalichromate und werden dann vermittelst der Reaktionen der Chromsäure erkannt. Erhitzen mit Alkalilauge und PbO_2 liefert eine gelbe Lsg. von $PbCrO_4$, aus welcher beim Ansäuern mit Essigsäure sich dieses als gelbe Fällung abscheidet. Chromiverbindungen liefern eine smaragdgrüne Borax- oder Phosphorsalzperle, die gelösten mit NH_3 graugrünes Hydroxyd, mit überschüssigem Alkali grüne Lsgn., welche beim Kochen Hydroxyd fallen lassen.

Chrom und Sauerstoff.

Von den Oxyden des Cr sind nur Cr_2O_3 und CrO_3, ersteres ein basen-, letzteres ein säurebildendes Oxyd, genauer studirt. Oxyde, welche in ihrem O-Gehalte zwischen CrO, welches niemals isolirt werden konnte, und Cr_2O_3 stehen, sind zwar dargestellt, aber wegen ihrer ausserordentlichen Oxydirbarkeit einer genaueren Untersuchung unzugänglich. Von Hydraten sind bekannt: das dem CrO entsprechende, mehrere mit Cr_2O_3 korrespondirende, welche sich zum Theile durch ihren Gehalt an H_2O, zum Theile durch ihr Verhalten gegen Säuren unterscheiden, und das Hydrat des CrO_3, d. i. H_2CrO_4. Die Ueberchromsäure H_2CrO_5 (?) korrespondirt mit einem derzeit unbekannten Oxyd CrO_4. Chromhydroxydul ist anscheinend eine stärkere Base als die Chromhydroxyde.

Chromoxydul kann durch Erhitzen von Cr_2O_3 in H nicht erhalten werden (Moberg, J. pr. 43. 119). Chromhydroxydul entsteht aus $CrCl_2$ und luftfreiem KOH als gelber Niederschlag, der begierig O aufnimmt. Nach Trocknen über H_2SO_4 bleibt ein an trockener Luft scheinbar beständigeres braunes Pulver, das beim Glühen in Cr_2O_3 und H zerfällt und sich erst beim Kochen in Säuren unter Bildung von Chromisalz und Cr löst (Moberg l. c.). Nach Péligot (A. ch. [5] 25. 401) gibt $CrCl_2$ mit KOH einen schwarzen, im Ueberschuss von KOH unlösl. Niederschlag; beim Kochen entsteht Cr_3O_4 (s. d.).

Chromosalze werden durch Reduktion des $CrCl_3$ mit H oder der Chromisalze mit Zn und Säure erhalten. Reduzirt man auf nassem Wege, so reinigt man durch Ueberführung in das kryst., auch in Essigsäure unlösl. Chromoacetat (vergl. $CrCl_2$). Die rohe Zn-haltige Lauge kann übrigens häufig direkt verwendet werden, so zur Darstellung von Chromaminbasen, zur Absorption von O etc. Die Chromosalze sind roth, auch blau gefärbt, einige sind isomorph mit analogen Ferrosalzen und werden schon durch Luft sehr rasch in Chromisalze verwandelt. Die Lsgn. absorbiren auch NO (Péligot). Eine mit NH_3 und NH_4Cl versetzte Lsg. von $CrCl_2$ nimmt reichlich Acetylen auf, um es nach einiger Zeit wieder als Aethylen abzugeben (Berthelot, A. ch. [4] 9. 385). Eine solche Lsg. entwickelt übrigens beim Stehen für sich H unter Bildung von Luteochromsalz (s. d.).

Chromoverbindungen werden gefällt durch KOH, Na_2CO_3, weissgelb bis braun; durch K_2S schwarz (S-haltende Fällung!); durch Na_2SO_3 ziegelroth; durch Na_2HPO_4, Borax, Natriumacetat, K_4FeCy_6, K_3FeCy_6, K_2CrO_4. Cu-, Hg-, Au-salze werden zu Metall- resp. Oxydulsalz reduzirt. Ein dem K_4FeCy_6 entsprechendes Chromocyankalium ist nur bei Luftabschluss beständig.

Chromoxyduloxyd, $Cr_3O_4 = CrO.Cr_2O_3$. Péligot (A. ch. [3] **12.** 539) erhielt $Cr_3O_4.H_2O$ aus dem durch KOH aus einer Lsg. von $CrCl_2$ gefällten Niederschlag durch Kochen bei Luftabschluss unter Entwickelung von H. Tabakbraunes Pulver, wlösl. in Säuren.

Cr_3O_5 oder **Cr_4O_6** $= 2CrO.CrO_3$ oder $3CrO.CrO_3$ erhielt Bunsen (P. A. **91.** 622) durch Elektrolyse von $CrCl_2$-Lsg. unter geringer Stromdichtigkeit als dunkeln, in Königswasser unlösl. Körper. Geuther (A. **118.** 66) konnte ihn nicht erhalten.

Chromoxyd.

Chromsesquioxyd.

Cr_2O_3; MG. (Minimum) 152,78; 100 Thle. enthalten 68,48 Cr, 31,52 O.

Darstellung. Durch Glühen von Chromhydroxyd, CrO_3, $(NH_4)_2CrO_4$, Hg_2CrO_4 (am besten unter Luftabschluss), von CrO an der Luft. — Man glüht $K_2Cr_2O_7$ mit 0,2 Thle. S (vergl. Dieterich, W. **1866.** 273), mit 1 Thl. NH_4Cl und etwas Na_2CO_3 (Wöhler, P. A. **10.** 46), mit NH_4Cl allein (de Luna, A. ch. [3] **68.** 183), mit 0,25 Thle. Stärke (Barian, A. **60.** 203) und extrahirt mit H_2O. Man mischt 240 Thle. $K_2Cr_2O_7$ mit 48 Thle. Schiesspulver und 5 Thle. NH_4Cl, zündet an und extrahirt mit H_2O (Böttger, J. pr. **30.** 265).

Ueber den Gehalt an $CaCrO_4$ in Cr_2O_3, welches durch Glühen von in Glasgefässen gefälltem Hydroxyd bereitet wurde, siehe Wilm, B. **12.** 2223.

Kryst. Cr_2O_3 entsteht aus $K_2Cr_2O_7$ durch langes Glühen im Porzellanofen (Gentele, J. pr. **54.** 184); durch Erhitzen in H neben K_2CrO_4; CrO_3 gibt amorphes Cr_2O_3 (Otto, A. **142.** 102); durch Glühen in Cl (Frémy, A. **49.** 274), in HCl (Müller, P. A. **127.** 404) oder Schmelzen mit NaCl (Schiff, A. **106.** 114), auch durch Eintragen von ungenügender Menge NH_4Cl oder Oel in schmelzendes $K_2Cr_2O_7$ (Ullgren, J. **15.** 141). Durch Zerlegung von CrO_2Cl_2 bei Glühhitze (Wöhler, P. A. **33.** 341) oder Schmelzen von $KCrO_3Cl$ (Kletschinsky, J. **1866.** 208). Ueber Bildung aus Cr_2Fl_6 (siehe CrO_2Fl_2) vergl. Evans (Zeitschr. f. ang. Ch. **1891.** 18). Amorphes Cr_2O_3 wird kryst. durch Schmelzen im Gebläsefeuer (Frémy, C. r. **44.** 634), durch Erhitzen im O-Strom (Sidot, C. r. **69.** 201) oder mit $CaCO_3$ und BO_3 (Ebelmen, A. ch. [3] **22.** 211). Auch durch Lösen in Glas bei Weissglut und Erkaltenlassen (Ebell, D. **220.** 64). Blake (A. **78.** 121) fand es in einem zum Schmelzen von Chromeisenstein mit K_2CO_3 dienenden Ofen.

Eigenschaften. Amorphes Cr_2O_3 ist lebhaft grün, in der Hitze bräunlich; krystallisirtes glänzend schwarz oder schwarzgrün. Hexagonal rhomboëdrisch. Isomorph mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 (Rose, P. A. **33.** 344). SG. (kryst. Cr_2O_3) 5,21 (Wöhler), 6,2 (Schiff, A. **106.** 114), 5,01 (Schröder, P. A. **106.** 226). Spez. W. 0,196 (Neumann, 0,1796 Regnault), 0,177 (kryst.) (Kopp, A. Suppl. **3.** 294). Härte wie Korund (Rose), ritzt Quarz, Topas (Wöhler). Das aus K_2CrO_4 und feuchter HCl erhaltene ist talkähnlich (Müller l. c.). Schmilzt mit weissem Rauche im Knallgasgebläse (Clarke) und ist im Porzellanofen etwas flüchtig (Elsner, J. **1866.** 35). Hat magnetische Eigenschaften (Faraday, P. A. **70.** 33; Nilson und Pettersson, B. **1880.** 1459).

Wlösl. in Säuren, wenn stark geglüht, nur in kochender H_2SO_4 (nicht nach Traube, A. **66.** 88). Le Chatellier (Bl. [2] **47.** 300) fand die T., bei der es unlösl. in Säuren wird, zu 900°. Unlösl. in flüssigem HCl (Gore, Phil. Mag. [4] **29.** 541). Wird durch C bei sehr hoher T. reduzirt, leichter durch K oder Na (Berzelius), auch durch Mg (Parkinson, Soc. 5. 309; Gattermann, B. **22.** 197). CO reduzirt nicht (vergl. u. A. Bell, Ch. N. **23.** 258). Gibt, wenn es noch nicht hoch erh. war, im O-Strom geglüht, ein graues Pulver von CrO_2, das sich bei höherer T. in Cr_2O_3 zurückverwandelt und dann aber keinen O mehr aufnehmen kann (Moissan, A. ch. [5] **21.** 199). Gibt (das kryst. jedoch schwierig [Schiff]) beim Glühen mit Basen im O-Strom Chromate, ebenso mit $KClO_3$ (Liebig und Wöhler, P. A. **24.** 171). Löst sich, auch wenn stark geglüht, in kochender Lsg. von $KMnO_4$ (Bohlig, Fr. 9. 357). Löst sich in einem Gemisch von H_2SO_4 mit PbO_2, MnO_2, $KClO_3$ (Storer, J. **1859.** 680). Beim Glühen eines Gemisches von Cr_2O_3 und KCl im O- oder trockenen Luftstrom entsteht Cl, in feuchtem Luftstrome HCl (Hargreaves und Robinson, B. 5. 1064). Gibt, wenn vorher stark erh., mit Cl erst bei Rothglut etwas CrO_2Cl_2 und $CrCl_3$ (Weber, P. A. **112.** 619). Warmes Cr_2O_3 und PCl_3 reagiren unter Erglühen und Bildung von etwas $CrCl_3$ (Weber, P. A. **107.** 375). Mit C im Cl-Strom geglüht, entsteht $CrCl_3$, mit CS_2 bei Weissglut Sulfid. Erwärmtes Cr_2O_3 leitet die Oxydation von Dämpfen von Alk., Ae., flüchtigen Oelen und NH_3 ein (Ashby, Phil. Mag. [4] 6. 77). Chromoxyd wird, namentlich in der Glas- und Porzellanmalerei, als grünes Pigment verwendet.

Chromhydroxyd. Vorkommen als Chromocker CrO_2H (Christomanos, B. **10.** 16). Bildung und Darstellung. Durch Fällung von Chromisalzen mit Basen; rein aber nur, wenn aus kochender Lsg. durch NH_3 gefällt (Siewert, Zeitschr. f. ges. Naturwiss. **18.** 244; J. **1861.** 243). Chromisalze werden durch die zureichende Menge KOH gefällt, ein Ueberschuss gibt eine grüne Lsg., aus der beim Kochen (Lösekann, B. **12.** 56) durch H_2S Hydroxyd gefällt wird; ferner werden Chromisalze gefällt durch Aluminiumhydroxyd, durch $ZnCO_3$, ZnS, auch allmählich durch Zn (Castelar und Lenne, Bl. [2] **10.** 170). Nach Baubigny (C. r. **98.** 100) wird ein völlig alkalifreies Hydroxyd durch andauerndes Einleiten von H_2S in eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ erhalten (vergl. dagegen Meineke, A. **261.** 341). Durch Kochen von $K_2Cr_2O_7$ mit K_2S_5 (Berzelius) oder von roher Chromatlauge mit S (Frick, P. A. **13.** 494). Kann durch Wechselwirkung von $CrCl_3$ und Thonerdekali im Dialysator auch kryst. erhalten werden (Becquerel, C. r. **67.** 1083).

Guignet's Grün. $2Cr_2O_3.3H_2O$ (Guignet, Rep. chim. pur. **1.** 198; Scheurer-Kestner, Bl. [2] 3. 26, 413) oder $Cr_2O_3.2H_2O$ (Salvétat, C. r. **48.** 295), vielleicht aber $3Cr_2O_3.B_2O_3.4H_2O$ (Shipton, A. W. Hoffmann, Report of the juries. **1863.** 75), entsteht durch Schmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit 3 Thln. Borsäure und Extraktion mit H_2O (Guignet), auch durch Schmelzen von CrO_3 oder Hydroxyd mit etwas mehr B_2O_3 (Scheurer-Kestner). Ueber Darstellung im Grossen vergl. W. J. **1885.** 317.

Lösl. Chromhydroxyd. Durch Dialyse der tiefgrünen Lsg. von frischgefälltem Chromhydroxyd in $CrCl_3$ erhielt Graham (A. **121.**

53) eine Lsg. mit 1,5 Thln. HCl für 98,5 Thle. Oxyd. Die Lsg. ist beständig beim Kochen, wird aber durch Salze gefällt. Das gefällte Colloïd hat zwischen 15° und 280° keine bestimmte Zusammensetzung (Bemmelen, T. **7**. 114).

Eigenschaften. Ueber den H_2O-Gehalt des Chromhydroxyds liegen differirende Angaben vor. Nach Frémy (C. r. **47**. 884) hält das durch NH_3 aus violetten Lsgn. gefällte „Metachromhydroxyd" 9 Mol. H_2O, zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in NH_3, KOH und Essigsäure aus, und geht durch langes Waschen mit kaltem H_2O, durch Kochen, ja schon durch Reiben mit dem Glasstabe in gewöhnliches Hydroxyd über, das direkt aus grünen Lsgn. erhalten werden kann, und unlösl. in verd. Säuren, in KOH und NH_3 ist. Nach Siewert (l. c.) enthält das Metachromhydroxyd etwas NH_3 und jedes durch KOH gefällte Präparat K. Das kochend durch NH_3 gefällte hält nach Trocknen über H_2SO_4 7 Mol. H_2O und verliert im Vakuum $3H_2O$. Anhaltend im H-(nicht CO_2-)Strom auf 220° erh. wird es $Cr_2O_3.H_2O$. Schrötter (P. A. **53**. 515) fand $6H_2O$; Schaffner (A. **51**. 169) in bei 100° getrocknetem $5H_2O$, wenn es durch Kochen alkalischer Lsg. bereitet war, $4H_2O$. Prudhomme (Ch. C. **1890**. I. 669) erhielt durch Fällen von violetten oder grünen Salzen, ob heiss oder kalt, mit NaOH, Na_2CO_3, NH_3 immer $Cr_2O_3.5H_2O$.

Nach Recoura (C. r. **102**. 865; A. ch. [6] **10**. 60) gibt es drei Modifikationen von Chromhydroxyd:

Die erste entsteht durch Fällung von grünem oder grauem $CrCl_3.13H_2O$ (s. d.) oder einem gewöhnlichen violetten Chromisalz mit 3 Aeq. NaOH. Es löst sich in 2 Aeq. Säure mit +12,5 Cal. und vereinigt sich in Lsg. noch mit einem dritten Aequivalent unter Freiwerden von +8,2 Cal. zu blauvioletten Salzen. Lösl. in 9 Aeq. NaOH.

Die zweite Modifikation wird durch 2 Aeq. NaOH aus dem durch Oxydation von $CrCl_2$ entstehenden Oxychlorid gefällt. Es löst sich schon in 2 Aeq. HCl mit +14,1 Cal. zu grüner Lsg. Lösl. in 3 Aeq. NaOH.

Die dritte Modifikation entsteht aus beiden vorigen durch Lösen in NaOH und Wiederausfällen mit HCl, vielleicht auch schon beim blossen Stehen und verbindet sich mit 2 Aeq. HCl unter Entwickelung von 9,9 oder 10,2 Cal. Dasselbe Oxyd wird aus den „grünen" Salzen gefällt. Grünes, amorphes Pulver. Sehr hygroskopisch (Siewert). Beim Erhitzen (auch in CO_2) erfolgt die Anhydrisirung unter Verglimmen (Berzelius, Schw. **22**. 60). An der Luft erh. entsteht ein höheres Oxyd, bei hoher T. Cr_2O_3, das, wenn ganz alkalifrei, keinen O mehr aufnimmt (Siewert, vergl. Krüger, P. A. **61**. 219, 407). Das bei 220° erhaltene $Cr_2O_3.H_2O$ ist unlösl. in kochender, verd. HCl. Gibt im Cl-Strom bei 440° rothe Dämpfe von Chromoxylchlorid (Moissan, A. ch. [5] **21**. 199). Wird durch eine Lsg. von $KMnO_4$ schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen oxydirt (Cloëz und Buiquet, C. r. **47**. 710).

Neutralisationswärme nach Thomsen (Thermochem. Unters. **1**. 366): Gegen $H_2SO_4 = 3 \times 16440$ cal. (nach Zersetzung von Alaun durch Barytwasser); vergl. jedoch oben und Berthelot (C. r. **96**. 536). Gegen HFl ($Cr_2O_6H_6$, 6HFl.aq) = 50330 cal. (Pettersson, B. **1888**. 3257).

Ueber Umwandlung in Chromat siehe unten bei CrO_2 und CrO_3.

Manche H_2O-freie Chromisalze, so $CrCl_3$, $CrBr_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ und Doppelsalze des letzteren, sind auffallender Weise unlösl. in H_2O und Säuren. Die H_2O-haltigen, krystallisirbaren, von denen manche (vergl. Recoura bei $CrCl_3.6\frac{1}{2}H_2O$, $CrBr_3.6H_2O$) in zwei Modifikationen vorkommen, geben häufig violette Lsgn., die beim Erhitzen grün werden, und sind dann nicht mehr krystallisirbar. Bei langem Stehen werden solche Lsgn. wieder violett, leichter bei Gegenwart von HNO_3 oder unverändertem violettem Salz.

Diese Umwandlungen wurden unter Anderem erklärt durch Annahme mehrerer allotroper oder isomerer Formen (Rose, P. A. **45**. 183; Hertwig, P. A. **56**. 95; Berzelius, P. A. **61**. 1; Frémy, C. r. **47**. 883); durch Austritt von Krystallwasser (Schrötter, P. A. **53**. 513; Löwel, J. **1855**. 376; Étard, C. r. **84**. 1089); durch Bildung von basischen und sauren Salzen (Krüger, P. A. **61**. 218; Siewert, A. **126**. 94 und Doyer van Cleeff, J. pr. [2] **23**. 58, welcher nachwies, dass grüne Lsgn. von Chromalaunen durch Dialyse in ihrer Zusammensetzung verändert werden). Hartley (Proc. R. Soc. **33**. 372. 1875), welcher den Uebergang violetter Chromisalzlsgn. in grüne beim Erwärmen — auch spektroskopisch — verfolgt hat, schreibt (Ch. N. **65**. 15) den violetten Salzen die Zusammensetzung $Cr_2R_6 + xH_2O$, den grünen $Cr_2OR_4 + xH_2O$ zu. Recoura (A. ch. [6] **10**. 52) begründete auf thermischem Wege die Ansicht, dass den grünen Salzen ein anderes Chromihydroxyd (s. d.) mit geringerer Sättigungskapazität entspreche.

Es sei besonders hervorgehoben, dass nach Beobachtungen Péligot's (A. ch. [3] **14**. 239) in grünen Salzen nur zwei Drittel der Säure durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar sind (vergl. bei $CrCl_3$, Chromalaun). Grüne Lsgn. werden durch KNO_2 oder KCNS leicht blauviolett, die violetten werden durch H_3AsO_4 schon in der Kälte grün und dann durch KNO_2 nicht mehr violett. Auch gibt grüne Lsg. von $CrCl_3$ keine Fällung mit $AgNO_3$ (Étard, C. r. **80**. 1306). Na_2HPO_4 fällt violette Salze sofort, grüne erst beim Erhitzen (Busse, Gmelin-Kraut II. 2. 288); Na_2SO_3-haltende, grüne Lsgn. werden durch NH_3 sogleich (allerdings nur theilweise) gefällt, violette nicht (Rose, P. A. **83**. 143). Sonstiges verschiedenes Verhalten grüner und violetter Lsgn. vergl. bei Chromchlorid, -bromid, -sulfat, -alaun und -hydroxyd.

Grüne und violette Lsgn. geben mit KOH grünes Hydroxyd, im Ueberschuss lösl., aber beim Kochen wieder ausfallend. Weinsäure und andere organische Säuren verhindern die Fällung. NH_3, Na_2CO_3 lösen im grossen Ueberschuss die erst entstandenen Fällungen. $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ fällen schon in der Kälte. Chromisalze schmecken süss und reagiren sauer.

Chromisalze werden als Beizen in der Färberei und im Zeugdruck verwendet.

Verbindungen von Cr_2O_3 mit Metalloxyden (Chromite). Ueber Verhalten verschiedener Chromhydroxyde zu KOH siehe oben. Bei der Elektrolyse scheidet alkalische Cr_2O_3-Lsg. anfangs am —Pole Hydroxyd ab, dann entsteht CrO_3 (Geuther, A. **118**. 67). Die grüne, kalische Lsg. löst CuO, welches beim Stehen oder Kochen als Cu_2O abgeschieden wird (Prudhomme, Ch. C. **1890**. 1, 668). Mischungen von Chromisalz mit 40% Fe-, 12,5% Mn-, 20% Co-, 25% Ni-Salz

geben mit KOH klare Lsgn.; solche mit 80% Fe-, 60% Mn-, 50% Co- oder Ni-Salz werden vollständig gefällt (Northcote, Church, Soc. Qu. J. 6. 54). Cr_2O_3 und ZnO, auch PbO können nicht gleichzeitig in alkalischer Lsg. sein. Eine alkalische Cr_2O_3-Lsg. gibt mit PbO_2 gelöstes $PbCrO_4$ (Chancel, C. r. **43**. 927).

Cr_2O_3 und SnO_2 färbt Glasuren rosaroth (Leykauf, J. pr. **19**. 127). Eine durch Glühen von 100 SnO_2, 34 $CaCO_3$, 1 bis 1,5 Cr_2O_3 oder K_2CrO_4 erhaltene Masse wird als Pink-colour in der Fayencemalerei verwendet (Malagutti, A. ch. **61**. 433), vergl. bei Cr und Sn.

Rubine und Sapphire enthalten etwas Cr_2O_3. Aus Al_2O_3 und wenig Cr-Salz kann durch starkes Glühen eine rosenrothe Masse erhalten werden, die in „strahlender Materie" stark fluoreszirt. Sie enthält Cr als Cr_2O_3 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **107**. 490 und vorgehende Abh.).

Ueber Chromite vergl. bei Cr und Ca, Ba, Mg, Zn, Co, Pb, Al, Fe, Co, Ni.

Magnetisches Chromoxyd $Cr_5O_9 = CrO_3 . 2Cr_2O_3$. Man leitet Dampf von CrO_2Cl_2 in raschem Strome durch eine auf über 300°, aber nicht auf Rothglut erh. Röhre (Wöhler, A. **111**. 117; Geuther, A. **118**. 62), entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von CrO_3.

Kleine, stark glänzende, rhombische Säulen. Grün mit Stich in's Violett. SG. bei 10° = 4. Stakr magnetisch. Unlösl. in HCl, HNO_3, HFl, wlösl. in kochender Kalilauge, llösl. in schmelzendem KOH (Geuther).

Chromdioxyd, Chromichromat $CrO_2 = Cr_2O_3 . CrO_3$; 100 Thle. enthalten 61,96 Cr und 38,04 O (vergl. namentlich Hintz, A. **169**. 367; Schiff, A. **120**. 207; **171**. 116). Entsteht bei Digestion von Chromhydroxyd mit CrO_3 oder Fällung von Chromisalz mit Chromat nach: $5K_2CrO_4 + Cr_2(SO_4)_3 = 3K_2SO_4 + 2K_2Cr_2O_7 + Cr_3O_6$ (Maus, P. A. **9**. 127; Beusch, P. A. **55**. 98). Durch Oxydation von Chromhydroxyd beim Erhitzen an der Luft auf 200 bis 250° (Krüger, P. A. **61**. 219; Moissan, A. ch. [5] **21**. 199, vergl. jedoch Siewert). Durch Reduktion von Chromaten und zwar von $K_2Cr_2O_7$ mit NO (Schweitzer, J. pr. **39**. 269; vergl. Grouvelle, A. ch. **17**. 349 und Elliot und Storer, Am. Ac. Proc. **5**. 207; J. **1861**. 251) oder $Na_2S_2O_3$. K_2CrO_4 wird nicht reduzirt, $K(NH)_4CrO_4$ nur bei Siedehitze (Kopp, Ch. N. **11**. 16; vergl. Popp, A. **156**. 90). Auch durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ mit Alk. (welche nur im Lichte erfolgt; Schwan, D. **199**. 130; Vogel, J. pr. **77**. 482) oder Erhitzen mit Oxalsäure und konz. HNO_3 (Schiff l. c.; vergl. auch Hintz l. c.). Ueber verschiedene ältere Methoden der Darstellung vergl. Elliot und Storer l. c. und Hintz l. c., nach welchem es am reinsten durch Erhitzen des mittelst NO (s. o.) erhaltenen hydratischen Körpers auf 250° erhalten wird. Tiefschwarzes Pulver, sehr hygroskopisch, wenig reaktiv gegen Cl und HCl. Das durch Erhitzen von Hydroxyd erhaltene CrO_2 ist ein braunes bis schwarzes, amorphes Pulver, welches nach Siewert, der es nicht als konstante Verbindung auffasst, noch immer H_2O enthält. Das auf nassem Wege dargestellte ist ein brauner, amorpher Niederschlag, der durch Waschen mit H_2O zerlegt wird (vergl. u. A. Krüger l. c.; Elliot und Storer l. c.; Schiff l. c.). Lässt sich mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. waschen und enthält, bei 100° getrocknet, $2H_2O$ (Vogel l. c.) Godefroy (Bl. [2] **40**. 167) erhielt durch Erhitzen von $8K_2Cr_2O_7$ mit 7 Alk., 8 J und $35H_2O$ nach Auskochen des Niederschlags mit H_2O kleine, glänzende Kryst. von $\mathbf{Cr_2O_4 . 3H_2O}$.

[Bei Einwirkung von NO auf eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in rauchender HNO_3 erhielt Tommasi (Bl. [2] **17.** 397) $\mathbf{K_2Cr_5O_{13}.H_2O}$ (Dichromate kalichromique) als amorphes Pulver vom SG. 2,28. Unlösl. in H_2O, Alk. oder Essigsäure, wlösl. in kalter HCl oder H_2SO_4.]

$\mathbf{Cr_5O_{12} = Cr_2O_3.3CrO_3}$ entsteht nach Traube (A. **66.** 108) durch Erhitzen von CrO_3 auf über 250° als schwarze, amorphe Masse, die durch Kochen mit H_2O allmählich in eine lösl. Modifikation verwandelt wird (vergl. auch Hintz, A. **169.** 369).

$\mathbf{Cr_6O_{15} = Cr_2O_3.4CrO_3}$ entsteht nach Maus (l. c.) durch Abdampfen kaltges. Lsgn. von Chromhydroxyd in CrO_3; braunes Harz, lösl. in H_2O und Alk. (vergl. Löwel, Elliot und Storer); auch Braun (J. pr. **90.** 356) erhielt $Cr_6O_{15}.12H_2O$ aus $K_2Cr_2O_7$ und $K_3Fe(CN)_6$.

Chromtrioxyd.

Chromsäureanhydrid, Chromsäure.

CrO_3; MG. 100,33; 100 Thle. enthalten 52,06 Cr und 47,94 O.

Bildung und Darstellung. Entsteht aus Cr_2O_3 durch Ozon (Mailfert, C. r. **94.** 863). — Man mischt eine Lsg. von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$ in 10 Thle. H_2O mit 5 Thln. H_2SO_4, saugt nach 24 Stunden auf Bimssteinplatten mit der Wasserluftpumpe ab und wäscht mit reiner HNO_3 (Bunsen, A. **148.** 290). — Man versetzt heissges. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ mit so viel H_2SO_4, als zur Bildung von $KHSO_4$ ausreicht, lässt dieses auskrystallisiren und scheidet CrO_3 durch mehr H_2SO_4 ab. Man berücksichtige, dass CrO_3 in $H_2SO_4 + H_2O$ am unlöslichsten ist (Bolley, A. **56.** 113). Käufliche CrO_3 enthält oft viel H_2SO_4, sie kann durch Umkrystallisiren aus H_2O, auch durch vorsichtigen Zusatz von $BaCrO_4$ (Warrington, J. pr. **27.** 252) gereinigt werden. Auch durch vorsichtiges Erhitzen in einer Platinschale. Dabei scheidet sich die geschmolzene CrO_3 als zähe Flüss. unter der wässerigen, H_2SO_4 und K_2SO_4 haltenden Schicht ab und kann durch Erstarren und Abgiessen getrennt werden (Schafařik, A. W. **47.** 254; auch Moissan, A. ch. [6] **5.** 568). Ueber Darstellung aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 vergl. noch Fritsche (Akad. Petersb. **1839.** Nr. 131), Traube (A. **66.** 165), Zettnow (P. A. **143.** 468), Ficinus (Ch. C. **1873.** 737). Fitz-Gerald und Molloy (B. **8.** 177) entfernen K_2SO_4 nach Zusatz von Al_2SO_4 als Alaun. — Man zerlegt $K_2Cr_2O_7$ mit H_2SiFl_6 (Maus); $BaCrO_4$ durch HNO_3 (Siewert, J. **1862.** 146; Duvillier, C. r. **75.** 711) oder H_2SO_4 (Meissner; Kuhlmann, A. ch. [3] **54.** 400); $PbCrO_4$ durch H_2SO_4 (Schrötter, A. **48.** 225); Ag_2CrO_4 durch genau hinreichende Menge HCl (Thomsen, P. A. **140.** 513). — Man dest. $PbCrO_4$ mit $CaFl_2$ und konz. H_2SO_4, leitet die sich entwickelnden Dämpfe (vergl. bei CrO_2Fl_2) in H_2O und entfernt H_2O und HFl durch Abdampfen (Unverdorben, N. Trommsd. **9.** 26). Für die Bildungswärme einer wässerigen Lsg. von $2CrO_3$ aus Chromhydroxyd ergibt sich nach Thomsen (Thermochem. Unters. II. 460) +18913 cal. (abgeleitet durch Reduktion sehr verd. Lsg. mit $SnCl_2$), abweichend hievon fand Berthelot (A. ch. [6] **1.** 109) dieselbe zu 10600 cal. (5,3 Cal.).

Eigenschaften. Karmoisin- oder braunrothe Nadeln. Rhombisch (Nordenskjöld, P. A. **114**. 612). SG. 2,737 (Bödeker), 2,775 bis 2,787 bei 17,5° (Zettnow, P. A. **143**. 474); der geschmolzenen und wieder erstarrten: 2,819 bei 20° (Schafařik, J. pr. **90**. 15); 2,800 bis 2,804 (Zettnow l. c.). Schmilzt unter vorübergehender Schwarzfärbung bei 180 bis 190° (Traube), bei ca. 170° (Moissan), erstarrt bei 170° unter T.-Erhöhung auf 192 bis 193° unter Volumverminderung (Zettnow). Bei höherer T. etwas flüchtig, schliesslich in Cr_2O_3 und O zerfallend (Berzelius, Schafařik).

Zerfliesslich und sehr llösl. in H_2O (vergl. bei $CrO_3.H_2O$). Die Lsg. schmeckt sehr sauer und herb, aber nicht metallisch, auf der Haut entsteht ein gelber Fleck, Seide und Wolle wird bleibend gefärbt, Baumwolle nicht (Jacquelin, C. r. **79**. 523).

Lösungswärme von CrO_3 in 1 Mol. H_2O 580 cal., weitere Mol. H_2O geben noch 340, 260, 135, 171, 80, 35 cal.; $H_2CrO_4.5H_2O$ mit $25H_2O$: 500 cal.; $H_2CrO_4.30H_2O$ mit $25H_2O$: 210 cal. (Morges, C. r. **86**. 1443). Sabatier (C. r. **103**. 267) fand in franz. Einh. für CrO_3 in 409 Thln. H_2O: +0,95 und die Neutralisationswärme mit 1 KOH = +13,5, mit 2 KOH = 25,4, für $K_2Cr_2O_7 + NH_3$: +10,6 Cal. Nach Thomsen (Thermochem. Unters. **1**. 255) werden bei Neutralisation von $CrO_3.(400H_2O)$ mit NaOH $(200H_2O)$ nach den Verhältnissen 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 13134, 24720, 25164 cal. frei, woraus sich die Bibasicität der Chromsäure ergibt. Berthelot (A. ch. [6] **1**. **95**) fand für die Verbindungswärmen von $CrO_3 + K_2O$ (im festen Zustande gedacht und in franz. Einh.) +47,8; für $2CrO_3 + K_2O$: +53,4 Cal.; für $CrO_3.H_2O + 2KOH$: +29,5 Cal.; für $2CrO_3.H_2O + 2KOH$: +37,3 Cal., also immer weniger Wärmeentwickelung als bei Bildung entsprechender Sulfate. Ferner ergeben die gefundenen thermischen Daten über die Einwirkung von Säuren auf K_2CrO_4, dass dieses durch HCl, HNO_3, Essigsäure fast vollständig und durch CO_2 theilweise in Bichromat umgewandelt wird. Ueber letztere Erscheinung vergl. noch Sabatier (C. r. **103**. 138), Settegast (P. A. [2] **7**. 242) und bei $BaCrO_4$.

SG. einer bei gewöhnlicher T. ges. Lsg. von CrO_3 in H_2O mit 62,25% CrO_3 = 1,7023. SG. n%haltender Lsgn. bei t° (Zettnow, P. A. **143**. 474):

n	SG.	t	n	SG.	t
37,80	1,34414	22	19,33	1,15690	19.0
	1,34480	19,2	12,34	1,09570	19,5
32,59	1,22384	9,7	8,79	1,0694	14,2
	1,22100	15,2		1,0679	18,6
	1,21914	18,6	8,25	1,0606	16,2
	1,20940	35,0		1.0600	17,0
31,83	1,20714	12,0			
	1,20264	20,1			
	1,20269	20,9			

Spez. Wärme von Lsgn.: Marignac, A. ch. [5] **8**. 410.

Nach Leitungswiderstand und Gefrierpunktsbestimmungen an CrO_3-Lsgn. ist in diesen $H_2Cr_2O_7$ anzunehmen (Ostwald, O. **2**. 78, vergl. Field, Ch. N. **65**. 135).

Löst sich unverändert in H_2SO_4, am wenigsten in H_2SO_4 von 66% (Schrötter l. c.), von 84,5% (Bolley l. c.) Unverändert lösl. in H_2O-freiem Ae. (Schafařik l. c.). Wirkt, wenn rein, in konz. Lsg. nur langsam auf Alk. ein, doch erfolgt durch einen Tropfen H_2SO_4 sofortige und völlige Reduktion (Gawalowski, Fr. **1878**. 179). Leitet die Elektrizität (Bleekrode, P. A. [2] **3**. 162) nicht, wenn vollkommen rein (Hittdorf, P. A. [2] **4**. 374), wässerige Lsg. gibt bei der Elektrolyse O, H und Chromchromat (Morges, C. r. **87**. 15).

CrO_3 wird reduzirt: durch H nur energisch in konz. Lsg. (Ludwig, A. **162**. 47); durch J (vergl. Walz, Ch. N. **26**. 245); durch HCl, HBr, HJ beim Kochen in wässeriger Lsg.; durch H_2S beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen (Harten, A. **37**. 350); durch SO_2 erst bei 180° und dann nur langsam (Traube, A. **66**. 103); durch konz. H_2SO_4 bei längerem Erhitzen; durch P, auch amorphen, beim Erhitzen mit H_2O auf 200° (Oppenheim, Bl. [2] **1**. 165); durch As_2O_3, Ferro-, Stannosalze, Hg etc. und durch organische Substanzen (Papier), besonders bei Gegenwart von H_2SO_4 oder im Lichte. Mit KJ scheidet es im Gegensatz zu $K_2Cr_2O_7$ schnell J ab (Donath, Fr. **18**. 78; vergl. Richter, Fr. **21**. 368; Mohr, Fr. **11**. 278). Durch Einwirkung von gasförmigem HCl auf CrO_3 entsteht CrO_2Cl_2; HBr und HJ geben keine analogen Körper. O oder Ozon sind ohne Wirkung. S verbrennt mit CrO_3 unter starker Lichterscheinung, P unter Explosion, ebenso Na (Moissan, C. r. **98**. 1581; A. ch. [6] **5**. 568). CrO_2Cl_2 entsteht auch durch PCl_3 oder Fe_2Cl_6 neben $POCl_3$ oder Fe_2O_3.

Anwendung. CrO_3 dient als Oxydationsmittel, besonders kräftig wirkt ein Gemisch von CrO_3 und H_2SO_4. Lsgn. von CrO_3 oder von Alkalichromaten und H_2SO_4 dienen als erregende Flüss. in galvanischen Elementen.

Chromsäure, $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$. Man erh. CrO_3 längere Zeit mit zur Lsg. unzureichender Menge H_2O, dekantirt und lässt erkalten. Kleine, rosenrothe Kryst. Beständig über H_2SO_4, zerfällt beim Erhitzen in CrO_3 und H_2O (Moissan l. c.). Field (Ch. N. **65**. 152) vermochte im Gegensatze zu Moissan durch Abkühlen einer gesättigten Lsg. von CrO_3 keine Kryst. von H_2CrO_4 zu erhalten. Auf Grund physikalischer Erscheinungen nimmt Ostwald (O. **2**. 78) in wässerigen Lsgn. von CrO_3 die Säure $H_2Cr_2O_7$ an.

Chromate können gewonnen werden durch Glühen von Chromiten mit O oder irgend einer Cr-Verbindung mit KNO_3 und $KClO_3$; nach Schultze (J. pr. [2] **21**. 430) auch aus NaCl und Cr_2O_3 bei O-Zutritt. Durch Oxydation von Chromisalzen in alkalischer Lsg. mittelst O_3, H_2O_2, Cl, Br, J, Chlorkalk, HNO_3 und $KClO_3$, K_3FeCy_6, $KMnO_4$, PbO_2, MnO_2, HgO, CuO. In saurer Lsg. oxydiren PbO_2, MnO_2, $KMnO_4$, auch (Holzmann, J. pr. **75**. 340) Chromnitrat. Vergl. bezüglich Darstellung von Chromaten oben bei CrO_3, ferner: Feyerabend (W. **1878**. 525), Heinzemann (D. **233**. 165), Fitz-Gerald (W. **1887**. 591), Jean (D. **192**. 52), Upmann (W. **1879**. 488), Wagner (D. **227**. 368), Römer (E. P. 1885), Chrystal (D. P. 1885), Rowell (D. P. 1884), Mc. Culloch und Donald (B. **11**. 1183), Drummond und Donald (B. **11**. 1387), Gormann (B. **11**. 1701), Pitt (B. **18**. 307), Donald (ibid.), Polter und Higgin (ibid.), Gormann (ibid.), Gilchrist Thomas (B. **18**. 308).

Viele Chromate sind isomorph mit Sulfaten und können mit diesen zusammen kryst. Sie sind im Allgemeinen gelb, Polychromate roth gefärbt, viele werden beim Erhitzen dunkler (Houston, Ch. N. **24**. 177, 188). Dampftensionen von Chromatlsgn.: Tammann (Z. phys. Ch. **2**. 42; P. A. [2] **24**. 523). Löslichkeit einiger Chromate in geschmolzenem $NaNO_3$: Guthrie (Soc. **47**. 94).

Elektrisches Leitungsvermögen: Walden (Z. phys. Ch. **1**. 529; **2**. 49); Lenz (P. A. [2] Bbl. **2**. 710; **7**. 399); Bauty (C. r. **98**. 140); Spez. Wärme von Chromatlsgn. CrO_3, K_2CrO_4, $Na_2CrO_4(NH_4)_2CrO_4$: Marignac (A. ch. 51. **8**. 410). Elektrolyse von Chromaten: Buff (A. **101**. 1); Morges (C. r. **87**. 15).

Optische Eigenschaften von Chromaten: Gladstone (Phil. Mag. [4] **36**. 311); Fouqué (C. r. **64**. 121 etc.; J. **1867**. 98). Zähigkeit von Chromatlsgn.: Slotte (P. A. **14**. 13). Volumkonstitution der Chromate: Schröder (J. pr. [2] **19**. 267; **22**. 432). Faraday (P. A. **70**. 33) fand Cr_2O_3 und eine reduzirte Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ stark magnetisch, $PbCrO_4$, K_2CrO_4 und eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ diamagnetisch, festes $K_2Cr_2O_7$ sehr schwach magnetisch.

Chromate sind, wenn rein, nicht lichtempfindlich. Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Gummi, Zucker, Leim, Papier etc.) tritt Reduktion (Ponton, 1839) in Chromchromat und schliesslich in Cr_2O_3 ein. Hierbei zeigen sich Dichromate um sehr vieles lichtempfindlicher als Chromate, nur Ammoniumchromat ist ebenso empfindlich wie jene. Vergl. hierüber Eder (J. pr. [2] **19**. 294 und „Die chemischen Wirkungen des Lichtes", Halle 1891).

Beim Glühen bleiben Chromate unverändert, Polychromate geben Cr_2O_3 und Chromate. In CO geglüht geben Chromate Cr_2O_3 (Hargreaves und Robinson, B. 5. 1065), ebenso mit NH_4Cl (Rose, A. B. **1848**). Wässerige Chromatlsgn. werden in saurer Lsg. reduzirt durch H_2O_2, P, H_2S, SO_2, $(NH_4)_2S$, $SnCl_2$ etc.

Durch Behandlung von Chromaten mit HCl, HBr, HJ, HFl entstehen Salze der Cl-, Br-, J-, Fl-Chromsäuren. Alle diese Säuren und Salze dissociiren sehr leicht. Aus nascirendem HCl oder HFl und CrO_3 wird das wirkliche Chlorid, resp. Fluorid, von $CrO_2(OH)_2$ erhalten.

Die Chromate $\overset{I}{M}_2CrO_4$ gehen bei Behandlung mit Säuren (auch durch Kochen mit NH_4Cl) in Dichromate $\overset{I}{M}_2Cr_2O_7(MO—CrO_2—O—CrO_2—OM)$ über, welche auch manchmal als Verbindungen von Chromaten mit CrO_3 aufgefasst werden. Durch Behandlung der Dichromate mit CrO_3 oder auch mit starker HNO_3 werden Trichromate $\overset{I}{M}_2Cr_3O_{10}$ und Tetrachromate $\overset{I}{M}_2Cr_4O_{13}$ erhalten.

Chromate sind giftig; 9 g $K_2Cr_2O_7$ dürfte annähernd letale Dosis sein (vergl. Lewin, Toxikologie). Ueber antiseptische Wirkung von CrO_3 und Chromaten: Chamberland und Roux (C. r. **96**. 1088); Miquel (J. **1884**. 1525); Laujarrois (C. r. **84**. 625).

Erkennung. Lösl. Chromate geben Niederschläge mit $BaCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$. Charakteristische Farbenreaktionen: mit H_2O_2 (siehe Cr_2O_7), mit Gujaktinktur intensive Blaufärbung (Schiff, A. **120**. 208); mit Blauholzdekokt: Schwarzfärbung (Wildenstein, Fr. **1**. 328).

Chromate können neben Dichromaten erkannt werden durch H_2O_2

(vergl. Ueberchromsäure und durch Kochen mit $MnSO_4$, welches nur mit ersterem einen kryst. schwarzbraunen Niederschlag gibt.

Anwendung. Alkalibichromate dienen mit Gelatine bei gewissen Lichtdruckverfahrungsarten, Bleichromate für sich und mit anderen als Verdünnungsmittel oder nuancirende Pigmente zugesetzten Substanzen als Farbstoffe. Ferner werden Chromate als Bestandtheile von Zündmischungen, zum Gerben von Häuten, als Antiseptica und Conservirungsmittel, in der Mikroskopie gleichzeitig zum Härten der Präparate verwendet.

Ueberchromsäure $[CrO_4 + H_2O?]CrO_3 + H_2O_2$ (Moissan, C. r. **97**. 96), $2HCrO_4 + H_2O_2$ (Berthelot, C. r. **108**. 25), $Cr_2O_7 + xH_2O$ (Barreswil, A. ch. [3] **20**. 364), $CrO_6 + 3H_2O$ (Fairley, Ch. N. **33**. 237).

Fügt man H_2O_2 zu einer mit H_2SO_4 angesäuerten verd. Lsg. von CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$, so entsteht eine bald verschwindende blaue Färbung. Durch Ae. wird die blaue Substanz aufgenommen, diese Lsg. ist beständiger. Bei der freiwilligen Zersetzung in saurer Lsg. entsteht O und Chromisalz, so dass also durch das H_2O_2 schliesslich Reduktion bewirkt wird; in alkalischer Lsg. bleiben Chromate durch H_2O_2 unverändert (Barreswil l. c.).

Das Maximum der Blaufärbung wird erreicht mit $2H_2O_2$ für CrO_3 (Martinon, Bl. [2] **45**. 862). Aschoff (J. pr. **81**. 401) gab die Gleichungen: $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + 2HCl = 2KCl + 2H_2O + Cr_2O_7$ und $Cr_2O_7 + 6HCl + 4H_2O_2 = Cr_2Cl_6 + 7H_2O + 8O$. Nach Berthelot verläuft die Reaktion bei langsamem Eingiessen von H_2O_2 in verd. salzsaure Lsg. von CrO_3 nach: $2CrO_3 + 3H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 6O$ (beobachtet 6,2—6,6 O), bei umgekehrtem Operiren nach: $2CrO_3 + H_2O_2 = H_2Cr_2O_8$ und $H_2Cr_2O_8 + 4H_2O = Cr_2O_3 + 4H_2O + 8O$, vergl. I. S. 434).

$K_2Cr_2O_7$ zersetzt H_2O_2, schliesslich sich wieder regenerirend unter vorübergehender Bildung einer braunrothen Verbindung (von Chromchromat mit H_2O_2), die durch NH_3 als sehr zersetzlicher Niederschlag abgeschieden werden kann. Vergl. hierüber und über thermische Verhältnisse C. r. **108**. 24. 157. 477.

Die blaue ätherische Lsg. mit ganz verd. Kalilauge geschüttelt färbt diese braunroth; auch mit $CuCO_3$ und H_2O entsteht eine bräunliche Lsg. (Martinon l. c.; vergl. auch Aschoff und Schönbein, J. pr. **80**. 257). Aus K_2CrO_4 und H_2O_2 entsteht keine blaue Verbindung, erst wenn so viel Säure hinzugesetzt wird, dass alles K_2CrO_4 in $K_2Cr_2O_7$ verwandelt ist. (Anw. zur Bestimmung von K_2CrO_4: Mac Culloch, Ch. N. **55**. 2.) Die Zersetzung von CrO_3 durch H_2O_2 in saurer Lsg. wurde von Carnot (C. r. **107**. 948, 997, 1150) zur Titration von CrO_3 empfohlen. Cr_2O_3 wird vorher durch H_2O_2 und NH_3 in Chromat verwandelt. Vergl. ferner Baryumhyperchromat $BaCrO_5$ S. 580.

Chrom und Chlor.

Chromchlorür.

$CrCl_2$; MG. 246,38 oder 123,19; 100 Thle. enthalten 42,37 Cr, 57,63 Cl.

Bildung und Darstellung. Durch Glühen von Cr in HCl-Gas (Ufer, A. **112**. 302). Man reduzirt $CrCl_3$ bei unter Rothglut liegender

T. mit völlig O-freiem H (Moberg, J. pr. 29. 175; Péligot, A. ch. [3] **12**. 528); bei zu hoher T. entsteht auch Cr (Moberg, J. pr. **44**. 322; Berzelius, Oefv. A. S. **1844**. 204). Entsteht auch neben $CrCl_3$ aus Cr_2O_3, Kohle und Cl (Péligot). Durch Erhitzen von $CrCl_3$ in Salmiakdampf (Moissan, C. r. **92**. 792). Auch durch Erhitzen von H_2O-haltigem $CrCl_3$ im N-Strom (zur Darstellung nicht zu empfehlen; Recoura, A. ch. [6] **10**. 15).

Eigenschaften: Weisse Pseudomorphosen nach $CrCl_3$ oder seidenglänzende Nadeln. SG. 2,751 bei 14° (Grabfield, Am. J. 5. 240). Sehr schwer flüchtig. D. bei 1200 bis 1300° 7,80, bei 1400 bis 1500° 7,25, bei 1500 bis 1600° 6,22 (Ber. für $CrCl_2$ 4,26) (Nilson und Pettersson, C. r. **107**. 529). Lösungswärme + 9,3 Cal. (Recoura, A. ch. [6] **10**. 1). Oxydirt sich kaum an trockener Luft, hygroskopisch. Löst sich in H_2O mit blauer Farbe, die Lsg. gibt an der Luft rasch grünes $CrOCl_2$ und besitzt starkes Reduktionsvermögen (Fällung von CuCl, HgCl, Sn, Au, WO aus entsprechenden Salzlsgn.; Péligot, vergl. auch Löwel, A. Ch. [3] **40**. 45).

$CrCl_2 + 4H_2O$. Man mischt 300 g Zn-Granalien mit 50 g $K_2Cr_2O_7$ und 300 g rauchender HCl in sehr geräumigem Kolben, wartet die heftige Reaktion ab, fällt bei O-Abschluss mit Natriumacetat, wäscht mit CO_2 ges. H_2O, löst in HCl und leitet entweder vorsichtig — so lange ein blauer Niederschlag entsteht — HCl ein oder versetzt mit 1 bis 1,5 Vol. rauchender HCl und kühlt auf 0° ab. Man benutzt am besten weite Reagensröhren, dekantirt die Mutterlauge von den ausgefallenen blauen Krystallnädelchen, bringt einen Thonzylinder hinein, der die restirende Lauge aufsaugt und schmilzt zu (Recoura, A. ch. [6] **10**. 1). — Moissan (A. [5] **25**. 401) erhielt durch Abkühlen einer mit Zn reduzirten sauren Lsg. von $CrCl_3$ direkt Kryst. von $CrCl_2$ mit $6H_2O$, die sich an der Luft sofort oxydiren und unter Erhitzung zu grüner Lsg. zerfliessen.

Recoura fand die Erwärmung des Salzes an der Luft so stark, dass es nicht mehr berührt werden konnte. Er gibt folgende thermische Daten: Lösungswärme + 1,0 Cal.; Cr_2Cl_2 (fest) + Cl Gas + 39,4 Cal.; Cr_2Cl_2 (gelöst) + Cl Gas + 56,7 Cal.; Cr_2Cl_2 (gelöst) + O Gas + 50,4 Cal.

Ueber Anwendung als Absorptionsmittel und als Indikator für O (es wirkt auf H_2S nicht ein, kann daher auch zur Reinigung dieses Gases benutzt werden) vergl. v. d. Pfordten (A. **228**. 112).

$3CrCl_2 . 2HCl + 13H_2O$ entsteht aus konz. Lsg. von $CrCl_2$ durch Einleiten von HCl-Gas. Zersetzt sich über + 20° (Recoura, C. r. **100**. 1227).

Nach Prudhomme (Ch. C. **1890**. 1. 668) tritt auch das Chromchlorür wie das Chromchlorid in zwei Modifikationen auf. Blaue Lsgn. von Chlorür entstehen durch Reduktion von grünen oder violetten Chloridlsgn. mit Zn und HCl in der Kälte und werden durch Erhitzen grün. Bei 100° reduzirte Lsgn. sind grün und gehen beim Stehen in die blaue Modifikation über.

Chromchlorid.

$CrCl_3$; MG. 158,56; 100 Thle. enthalten 32,89 Cr und 67,11 Cl.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt vorher ausgeglühte, aus Cr_2O_3, Kohle und Stärkekleister geformte Stangen in einem mit eingekittetem Porzellanrohr versehenem Tiegel im ClsStrom, fängt das Sublimat in einem übergestülpten weiten Tiegel auf, und wäscht letzteres zur Entfernung von Al mit H_2O (Wöhler, A. **111**. 233). Zur Vermeidung von Verunreinigung mit Al und Si verwendet man ein gut glasirtes Porzellanrohr (Ufer, A. **112**. 284). — Cr verglimmt in Cl beim Erhitzen (Wöhler). Man erh. Ferrochrom in Cl und reinigt durch Sublimation (Vosmaer, Fr. **28**. 324). — Durch Erhitzen von Cr_2O_3 (Demarcay, C. r. **104**. 111) oder CrO_2Cl_2 (Quantin, C. r. **104**. 123) in Chlorkohlenstoff. — Man erh. Chromsulfid anhaltend in einem Strome von trockenem Cl (Berzelius, Fellenberg, P. A. **50**. 79; Brunner, D. **159**. 356) oder leitet mit CS_2 beladenen HCl über glühendes Cr_2O_3 (Curie, Ch. N. **28**. 307). — Man dampft wässerige Chloridlsg. zur Trockne und sublimirt aus einer Retorte (Berzelius), oder zur Erzielung einer etwas besseren Ausbeute, bei Weissglut (Gauthier und Claubry, A. ch. **45**. 110) oder in einem Strome von luftfreiem Cl (sonst erfolgt unter Feuererscheinung Bildung von Cr_2O_3) (Rose).

Eigenschaften. Pfirsichblüthenfarbige, glänzende, glimmerartige Blättchen. SG. 2,757 bei 15° (Grabfield, Am. J. **5**. 240), spez. Wärme 0,143 (Kopp, A. Suppl. **3**. 294). Ueber thermische Daten vergl. bei $CrCl_2$ und $CrCl_3 . 6\frac{1}{2}H_2O$. Sublimirt bei Glühhitze. Die D. bei 1200 bis 1300° entspricht der für $CrCl_3$ berechneten (Nilson und Pettersson, C. r. **107**. 529). Unlösl. in kaltem oder kochendem reinem H_2O, doch erfolgt nach Pelouze und Moissan (C. r. **92**. 1051) Lsg. beim Erhitzen auf 180°. Enthält das H_2O auch nur $\frac{1}{40000}$ des Chlorids an Chromchlorür, so erfolgt schon in der Kälte leicht und unter Wärmeentwickelung vollständige Lsg. (Péligot, A. ch. [3] **12**. 533; **14**. 240). Aehnlich wie $CrCl_2$ wirken auch andere Reduktionsmittel, z. B. $SnCl_2$ (Pelouze, A. ch. [3] **14**. 251), auch $CrBr_2$ und CrJ_2 (Moissan). Die Ursache dieses Verhaltens wurde von Péligot in einer Kontaktwirkung, von Barreswill (J. Pharm. [3] **4**. 433) in der vorübergehenden Bildung eines Doppelsalzes von $CrCl_2$ und $CrCl_3$ gesucht. Löwel (J. Pharm. [3] **4**. 424) nahm an, dass $CrCl_2$ dem festen $CrCl_3$ ein At. Cl zu entziehen vermöge, wobei aus letzterem wieder neues $CrCl_2$ entsteht. Diese Ansicht wurde von Recoura (C. r. **102**. 923) durch Bestimmung der grossen Energie, mit welcher sich $CrCl_2$ und Cl zu gelöstem $CrCl_3$ vereinen, gestützt. Legt man $CrCl_3$ auf Stanniol, so zerfliesst es mit grüner Farbe. Ganz unlösl. in Säuren, auch konz. kochender H_2SO_4 (Péligot), auch unlösl. in verd. Alkalien, konz. zersetzen es in der Hitze (Rose). Natriumamalgam und H_2O geben erst eine grüne Lsg., dann Chromamalgam (Bunge, Ch. C. **1865**. 258). Nach Pelouze (l. c.) wird $CrCl_3$ auch von konz. H_2SO_4 allmählich beim Kochen gelöst.

$CrCl_3$ gibt beim Glühen in H: $CrCl_2$ oder Cr; in H_2S: CrS; in NH_3: NCr; in PH_3: CrP; mit CrO_3: Cr_2O_3 und CrO_2Cl_2; mit $K_2Cr_2O_7$: Cr_2O_3 und $KCrO_3Cl$; beim Glühen mit KCl und Zn: Cr; mit Na_2CO_3 und NH_4Cl: Cr_2O_3.

Wasserhaltige Chloride. Durch Umsetzung von blauem Chromisulfat und $BaCl_2$ erhält man eine violette Lsg., aus der durch $AgNO_3$ alles Cl gefällt wird (Löwel, A. ch. [3] **14.** 246), nicht so aus der durch Lösen von $CrCl_3$ in H_2O und wenig $CrCl_2$ erhaltenen grünen Lsg., aus der nur zwei Drittel des Cl als AgCl ausfallen. Durch Kochen kann jedoch alles Cl abgeschieden werden (Péligot, A. ch. [3] **14.** 239). Chromchloridlsg. scheidet beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren völlig amorphes Oxyd ab (Sénarmont, C. r. **32.** 762). Durch Zn oder Zn und HCl entsteht Chlorür, Fe reduzirt nicht. Sn löst sich unter H-Entwickelung, beim Abkühlen scheidet sich Sn in feinen Blättern wieder ab (Löwel, A. ch. [3] **40.** 43).

$CrCl_3 + 6H_2O (6\frac{1}{2}H_2O)$. Durch Verdunsten einer Lsg. von $CrCl_3$ in H_2O oder der violetten, aus violettem Sulfat und $BaCl_2$ erhaltenen Lsg. über H_2SO_4 (Péligot, A. ch. [3] **12.** 537; auch Moberg) und durch Einwirkung von Cl auf Alk. mit $K_2Cr_2O_7$, Dest. und Erstarren der sich abscheidenden unteren Schicht (Godefroy, C. r. **100.** 105) wurden grüne Kryst. mit $6H_2O$ erhalten. Péligot gab ihnen nach dem Verhalten gegen $AgNO_3$ die Formel: $CrOCl.2HCl + 5H_2O$. Godefroy fand, dass ihre Lsg. bei etwa 70° blauviolett wird, jedoch grün bleibt, wenn 2,5% des H_2O an HCl zugegen sind. Bei anhaltendem Trocknen im Vakuum bleibt ein Salz mit $3H_2O$ (Péligot), $4H_2O$ (Godefroy), bei Trocknen bei 100° ein Salz mit $4\frac{1}{2}H_2O$ (Moberg).

Recoura (C. r. **102.** 515, 548, 865, 921; A. ch. [6] **10.** 21) erhielt zwei kryst. Salze mit $6\frac{1}{2}H_2O$ ($Cr_2Cl_6 + 13H_2O$, nach Marchetti, (Rendic. Acad. Linc. [5] **1.** 215) $Cr_2Cl_6 + 12H_2O$). Durch Kochen von CrO_3 mit konz. HCl unter Rückflusskühlung und Erstarrenlassen in dünner Schicht erhält man rohes Chlorid. Sättigt man eine konz. Lsg. bei 100° mit HCl-Gas, so erhält man Krystalle des „grünen" Salzes. Erh. man eine wässerige Lsg. des grünen Salzes, kühlt auf 0° ab und leitet dann HCl ein, so erhält man „graublaues" Salz. 100 Thle. H_2O lösen 130 Thle. des grünen Salzes. Die Lsg. lässt nur grünes Licht durch, nach mehrtägigem Stehen (der verd. Lsg.) aber auch rothes und enthält dann graublaues Salz. Momentan wird dieselbe Veränderung durch Ausfällen mit NaOH und Wiederauflösen in HCl bewirkt. Im festen Zustande oder in sehr konz. Lsg. ist umgekehrt das grüne Salz beständiger. Bei der Umwandlung von gelöstem, grünem Salz in graublaues werden 9,4 Cal. frei, von festem graublauem in festes grünes Salz —2,66 Cal. Lösungswärme von grünem Salz —0,04 Cal., von graublauem +12,02 Cal.

Durch Auflösen von violettem, anhydrischem $CrCl_3$ in H_2O (das mit einer Spur $CrCl_2$ versetzt ist) erhält man unter Freiwerden von 35,9 Cal. eine Lsg. von grün kryst. Salz, das aber schon etwas graublaues enthält, ebenso durch Oxydation resp. Chlorirung von $CrCl_2$. Erh. man eine sehr verd. Lsg. von einem der kryst. Chloride, so wird sie dichroïtisch, beim Erkalten wird sie rasch wieder blauviolett. Recoura erblickt in dieser durch Hitze veränderten, sehr verd. Lsg. und in der Lsg. eines aus grünem Chromisulfat gefällten Hydroxyds in HCl das Analogon der anderen grünen Cr-Salze; diese Lsg. wandelt sich ebenso rasch wie das grüne Nitrat in violettes Salz um. Die beschriebenen kryst. Salze $Cr_2Cl_6.13H_2O$ entsprechen beide den gewöhnlichen violetten Cr-Salzen, da sie beide dasselbe Hydroxyd wie diese geben.

Durch NaOH wird aus gelöstem kryst. grünem Salz Hydroxyd unter Freiwerden von 31,5 Cal., aus graublauem unter Freiwerden von 22,2 Cal. gefällt. Dieses Hydroxyd löst sich wie jenes aus violetten Chromisalzen gefällte in 3 Aeq. HCl unter Freiwerden von 20,7 Cal. (vergl. noch bei $CrCl_2$ und Chromhydroxyd). Vergleichende Untersuchung des kryoskopischen Verhaltens beider Chloride Recouras bei Marchetti (Rendic. Acad. Linc. [5] **1**. 215).

$CrCl_3 + 10H_2O$. Durch Auflösen von $CrCl_3.6H_2O$ in H_2O und Kryst. bei sehr niedriger T. Trikline Nadeln (gem.), schmilzt bei +6 bis 7° (Godefroy l. c.).

Ueber eine unbeständige HCl-Verbindung von $CrCl_3$ vergl. Recoura (C. r. **102**. 922). Eine Lsg. von $CrCl_3$ in HCl ist nach Liebert (1889 DRP.) eine sehr kräftige Erregungsflüss. für galvanische Elemente.

Chromoxychloride vergl. Schiff (A. **124**. 171). Durch Erhitzen von H_2O-haltigem $CrCl_3$ oder Sättigen mit Chromhydroxyd entstehen grüne, amorphe Massen, welche Schiff in folgender Weise ordnet:

$Cr_2Cl_5OH + 4H_2O$ = Moberg's $8CrCl_3.Cr_2O_3.24H_2O$ entsteht beim Erhitzen von $CrCl_3$ auf 120°.

$Cr_2Cl_4(OH)_2$ entsteht bei 200°.

[**$Cr_2Cl_6.Cr_2O_3$** (?) nach Katschinsky (Zeitschr. f. Chemie. **1866**. 127) aus $K_2Cr_2O_7$ und HCl neben KCl.]

$Cr_2Cl_2(OH)_4$ entsteht aus $CrCl_3$ und Chromhydroxyd (Schiff) oder aus Sulfat mit Barytwasser (Péligot). Langsam in H_2O lösl.

$Cr_2Cl(OH)_5$ in mit KOH versetzter $CrCl_3$-Lsg. anzunehmen (Schiff, Ordway).

$CrCl_3 + PCl_5$ entsteht beim Erhitzen von $CrCl_3$ oder CrO_2Cl_2 mit überschüssigem PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr und Entfernen des überschüssigen PCl_5 durch Erwärmen auf 140°. Blau, kaum kryst. Gibt im H-Strome erw. $CrCl_3$ (Cronander, Upsala Univ. Årsskr. 1873; vergl. Weber, P. A. **107**. 386).

Doppelsalze des $CrCl_3$. Berzelius (Oefv. A. S. **1844**. 206) erhielt durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ mit HCl und Alk. und Trocknen bei 80 bis 100° rothviolettes $CrCl_3.KCl$, welches nach Ausziehen mit Alk. $CrCl_3.3KCl$ zurücklässt. Na-Salze verhalten sich analog. Die gelbrothen Lsgn. werden alsbald grün. Nach Zettnow (P. A. **143**. 477) lässt sich eine Lsg. von $CrCl_3$ nach Zusatz von KCl unverändert abdampfen, der Rückstand auch längere Zeit ohne Zersetzung glühen. NaCl scheint nicht so zu wirken. Frémy (A. ch. [3] **12**. 361) erhielt ein K-Doppelsalz durch Glühen von $K_2Cr_2O_7$ mit Kohle in Cl-Gas neben sublimirendem $CrCl_3$.

Nach Godefroy (C. r. **99**. 141) bilden sich Doppelsalze aus den Komponenten nur bei Gegenwart von HCl mit wenigstens 32,5%. Naumann (A. **244**. 329) erhielt Doppelsalze nach: $CrCl_3.2MCl.H_2O$ (M = K, Rb, NH_4, Mg, Be, nicht Na, Li, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) durch Kochen einer Lsg. von Chromchlorid in Alk. (von 97%) mit wenig MCl unter Einleiten von HCl. Dabei soll nicht mehr H_2O zugegen sein, als dem Krystallwasser entspricht, wesshalb die Operation unterbrochen wird, wenn eine abdest. Probe der Mutterlauge $CuSO_4$ bläut.

$CrCl_3.2KCl + 2H_2O$ fällt beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und Alk. und kryst. beim Erhitzen mit konz. HCl auf 120

bis 130° und langsamem Erkalten. Entsteht auch aus den Komponenten. Pfirsichblüthfarben, wird beim Erhitzen dunkler. HCl von weniger als 32,5% zersetzt das Salz allmählich, H_2O sofort (Godefroy l. c.; vergl. auch Naumann l. c.).

$CrCl_3.2NH_4Cl + H_2O$.

$CrCl_3.MgCl_2 + H_2O$ (Naumann).

Verhalten von $CrCl_3$ zu Eisenhydroxyd: Béchamp (A. ch. [3] 57. 311).

Chromylchlorid.

Chromsäurechlorid.

CrO_2Cl_2; MG. 154,6; mit 33,62 Cr, 20,64 O, 45,74 Cl.

Bildung und Darstellung. Aus Chromaten durch NaCl und H_2SO_4 nach: $3K_2CrO_4 + 6NaCl + 12H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 6NaHSO_4 + 3CrO_2Cl_2 + 6H_2O$. Man schmilzt NaCl und K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$, zerschlägt in grosse Stücke und übergiesst in geräumiger Retorte mit konz. H_2SO_4. Bei der stürmischen Reaktion dest. fast alles CrO_2Cl_2 (Wöhler, P. A. **33**. 343). Das Destillat wird durch Fraktioniren von gelöstem Cl und H_2SO_4 befreit und in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. — Man leitet HCl in CrO_3, das in konz. H_2SO_4 gelöst ist (Henry, B. **10**. 2041) oder einfach auf CrO_3 (Heumann und Köchlin, B. **15**. 1116), wobei etwas eines öligen, in H_2O lösl. Nebenproduktes entsteht (Moissan, C. r. **98**. 1582). — Man erh. ein Gemenge von violettem $CrCl_3$ und CrO_3 oder von CrO_3 und $FeCl_3$ (Geuther, A. **106**. 68, 239). — Entsteht auch bei Einwirkung von $ClSO_3H$ auf K_2CrO_4 (Heumann und Köchlin l. c.), von PCl_5 auf CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$ (Schiff, A. **106**. 116) oder beim Glühen von Cr_2O_3 (siehe dieses) in Cl. Entsteht beim Erhitzen der Chlorochromate (Prätorius, A. **201**. 41). — Durch Einwirkung von HCl auf Dichromate entstehen Chlorochromate $MCrO_3Cl$, die auch als Verbindungen von M_2CrO_4 mit CrO_2Cl_2 aufgefasst wurden.

Eigenschaften. Blutrothe Flüss. SG. 1,913 bei 10° (Thomson, P. **31**. 607), 1,71 bei 21° (Walter, A. ch. **66**. 387), 1,961 bei 0° und 1,7578 beim Sied. (Thorpe, Soc. **37**. 327). SG. des Dampfes 9,9 bei 143,7° (Walter), 5,69 bei 147° und 5,35 bei 127° (Dumas, A. ch. **68**. 420), 5,39 bei 200° Carstanjen (ber. 5,48). Sied. 118° bei 760 mm (Walter), 115,9° (Thorpe), 117,2° bei 753 (Carstanjen, J. pr. [2] **2**. 56). Der Dampf lässt nur rothes Licht unabsorbirt (Stoney und Reynold's, Phil. Mag. [4] **41**. 291). Löst bedeutende Mengen von Cl. Löslichkeit und Tension: Roozeboom (R. **4**. 379).

Reines CrO_2Cl_2 zersetzt sich beim Aufbewahren in CrO_2 und Cl_2 (Étard, A. ch. [5] **22**. 218), zersetzt sich nicht (Carstanjen), erh. man es jedoch im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 190°, so entsteht Cl und $Cr_3O_6Cl_2$ (Thorpe). Wird der Dampf mittelst H durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, so entsteht magnetisches Chromchromat (Wöhler). Mit CrO_2Cl_2 beladener H brennt leuchtend und zeigt ein Bandenspectrum (Gottschalk und Drechsel, J. pr. **89**. 473).

Lösungswärme (100 Gew.-Thle. H_2O) bei 8° 16670 cal. (Ber-

thelot, C. r. **96.** 399). CrO_2Cl_2 wird durch H_2O in CrO_3 und HCl zersetzt, es wirkt auf viele oxydable Körper unter starker Erwärmung oder Feuererscheinung, so auf S, SCl_2, PCl_3, NH_3 (vergl. unter Anderem Thomson, P. A. **31.** 607; Kemp, J. Pharm. **20.** 413). Gibt mit $ClSO_3H$ eine in H_2O unlösl. Cr-Verbindung (Heumann und Köchlin l. c.). PCl_3 gibt $CrCl_3$ und $POCl_3$ (Michaelis, J. **1871.** 248). PCl_5 wirkt nur träge (Schiff, A. **102.** 111; vergl. auch die Verbindung $CrCl_3 + PCl_5$). Einwirkung von $POCl_3$: Casselmann (A. **98.** 213). $3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + CrO_3.Cr_2O_3 + N_2$ (Rideal, Soc. **49.** 367). Ueber Einwirkung von NH_3 vergl. noch Heintze (J. pr. [2] **4.** 220) und bei CrN.

$Cr_3O_6Cl_2$ (Basisches Chromchlorochromat?). Man erh. CrO_2Cl_2 im zugeschmolzenen Rohr auf 180° und dest. im CO_2-Strom bis 120° (Thorpe, Soc. [2] **8.** 31) oder man löst J in CrO_2Cl_2 und entfernt ClJ durch Erhitzen (Mc. Jvor, Ch. N. **28.** 138). Entsteht auch bei der Darstellung von CrO_2Cl_2 (Zettnow, P. A. **143.** 328). Schwarz, amorph, hygroskopisch, die Lsg. riecht nach Cl. Durch $HgNO_3$ wird nahe zwei Drittel des Cr als Chromat gefällt (Thorpe).

Chromchlorat entsteht in Lsg. aus $BaClO_3$ und Chromalaun, die Lsg. ist violett, wird bei 65° grün, entwickelt beim Kochen Cl-Oxyde und scheidet Cr_2O_3 ab (Prudhomme, Ch. C. **1890.** 1. 668).

Chrom und Brom.

Chrombromür.

$CrBr_2$ MG. 211,52[1]; 100 Thle. enthalten 24,58 Cr und 85,42 Br.

Bildung und Darstellung. Aus Cr- und Br-Dämpfen oder HBr bei hoher T. oder (Wöhler und Bauck, A. **111.** 383) durch Reduktion von $CrBr_3$ mit H. Eine Lsg. wird erhalten, indem man eine verd. Lsg. von CrO_3 mit HBr kocht und mit Zn reduzirt.

Eigenschaften. Weiss, kryst., schmeckt zusammenziehend, wird beim Erhitzen gelb. In H_2O mit blauer Farbe lösl. Verändert sich nicht an trockener Luft, oxydirt sich rasch an feuchter (Moissan, C. r. **92.** 1051).

Chrombromid.

$CrBr_3$ MG. 291,28[1]; 100 Thle. enthalten 17,85 Cr und 82,15 Br.

Bildung und Darstellung. Glühendes Cr vereinigt sich mit Br unter Feuererscheinung (Berthemot, A. ch. **44.** 383). — Aus Cr_2O_3, Kohle und Br analog dem Chlorid (Wöhler und Bauck, A. **111.** 383).

---

[1]) Minimum.

Eigenschaften. Dunkle, schwach dichroïtische (grün, roth) metallglänzende Schuppen. Sublimirbar. Unlösl. in H_2O, doch lösl. bei Gegenwart von etwas Bromür mit grüner Farbe. Wird durch Alkali leichter zersetzt als das Chlorid. Gibt beim Glühen an der Luft Oxyd.

Wasserhaltende Chrombromide $CrBr_3 + 6H_2O$. „Grünes" Salz, entsteht beim Abdampfen des stark sauren Reaktionsproduktes von überschüssiger HBr und CrO_3.

Sehr zerfliessliche, schön grüne Nadeln. Lösl. in etwa 2 Thln. H_2O. Lösungswärme = 0,68 Cal. Lösl. in Alk., unlösl. in Aether. Die Lsg. ist grün, wird aber violett unter merklicher Erhöhung der T. Die Umwandlung vollzieht sich augenblicklich beim Kochen oder Ausfällen mit KOH und Wiederlösen in HBr. Trotz seiner Farbe gehört das Salz zur Reihe der violetten Salze, da es durch KOH das gleiche Hydroxyd wie jene gibt (Recoura, C. r. **110**. 1029). Vergl. bei $CrCl_3 . 6\frac{1}{2} H_2O$.

„Blaues" Salz bildet sich in Lsg. aus grünem unter Freiwerden von 11,5 Cal. In Krystallen gleicher Zusammensetzung wie das „grüne" Salz durch Einleiten von HBr in dessen blau gewordene Lsg. Hygroskopisch aber unlösl. in Alk. Lösungswärme = + 14,35 Cal. Im trockenen Zustande auf 100° erh. verwandelt es sich unter Freiwerden von 2,17 Cal. in grünes Salz. Durch KOH entsteht das gleiche Hydroxyd wie aus grünem Salz (Recoura, C. r. **110**. 1193).

$CrBr_3 + 8H_2O$ entsteht aus heisser konz. Lsg. von $K_2Cr_3O_{10}$ oder $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ und HBr und Stehen bei 0°, nicht beim Eindampfen. Violette Kryst., Kombinationen von Octaëdern und Würfeln. Löst sich mit grüner Farbe in H_2O. Wird bei 110° H_2O-frei und gibt bei 200° ein Oxybromid (Varenne, C. r. **93**. 727).

[**Chromibromat**] Versuch der Darstellung Rammelsberg (P. A. **55**. 87).

Chrom und Jod.

Chromjodür CrJ_2, analog $CrBr_2$ (Moissan, A. ch. [5] **25**. 409).

(**Chromjodid.**) HJ löst 1,5 At. Chromhydroxyd (Ordway).

Chromjodat entsteht aus $CrCl_3$ und $NaJO_3$ als hellbraune Fällung (Berlin). Konz. Lsg. von CrO_3 wird mit J schwarz und syrupartig, hinterlässt hygroskopischen, amorphen Rückstand, der nicht die CrO_3-Reaktionen zeigt und beim Erhitzen neben J und O auch eine flüchtige, J und Cr haltende Verbindung zu geben scheint. Bei Gegenwart von H_2SO_4 entsteht HJO_3 (Walz, Ch. N. **26**. 245).

Nach Rose (P. A. **27**. 575) gibt CrO_3 mit KJ und H_2SO_4 nur J (vergl. auch Giraud, Phil. Mag. J. **12**. 322).

Chromjodsäure $CrO_3 . HJO_3 + 2H_2O$ kryst. aus gemischten Lsgn. von CrO_3 und HJO_3 (Berg, C. r. **104**. 1514; Blomstrand, J. pr. [2] **40**. 330). Es sind mehrere Salze dieser einbasischen Säure bekannt, sie werden durch H_2O in Jodate und CrO_3 zerlegt. Salze der Chromjodsäure vergl. bei Cr und K, Ag auch Berg, C. r. **111**. 42.

Chrom und Fluor.

Chromfluorid.

$CrFl_3$; MG. 109,18; 100 Thle. enthalten 47,63 Cr, 52,37 Fl.

Durch Erhitzen von trockenem, nicht geglühtem Cr_2O_3 mit überschüssiger HFl. Auch aus einem Gemenge von Cr_2O_3 und $CaFl_2$, das in einem Kohlenrohr geglüht wird, durch welches HCl geleitet wird.

Dunkelgrün. Schmilzt bei hoher T. und sublimirt bei den höchst erreichbaren Tn. in Octaëdern (Deville, C. r. **43**. 970).

$CrFl_3 + 9H_2O$ entsteht aus violettem $Cr_2(SO_4)_3$ und NH_4Fl unter Vermeidung von Erwärmung und Ueberschuss von NH_4Fl; wlösl. in H_2O, unlösl. in Alk., löst sich in HCl mit violetter, in KOH mit grüner Farbe (Fabris, G. **20**. 582).

Koepp u. Co. (Ch. C. **1888**. 877, 1432) stellen ein grünes Fluorid **$CrFl_3 + 4H_2O$** für die Anwendung in Zeugdruck dar. Die Lsg. nimmt noch Chromhydroxyd auf, und die so erhaltene Lsg. scheidet beim Eindampfen wieder Hydroxyd ab.

$CrFl_3.2KFl + H_2O$ entsteht bei Fällung einer Lsg. von Chromhydroxyd in HFl mit KFl. Grüner Niederschlag, fast unlösl. in H_2O, lösl. in HCl (Christensen, J. pr. [2] **35**. 161).

$CrFl_3.3KFl$ entsteht beim Schmelzen von Chromhydroxyd mit HFl.KFl und Auslaugen mit H_2O. Grüne Kryst., fast unlösl. in H_2O (Christensen).

$CrFl_3.2NaFl + H_2O$. Durch Fällung (Wagner, B. **19**. 896).

$CrFl_3.2NH_4Fl + H_2O$ entsteht aus $CrFl_3$ durch Einleiten von NH_3, Ausschütteln mit Alk. und Umkryst. aus FlH. Smaragdgrüne Octaëder (Wagner l. c.).

$CrFl_3.3NH_4Fl$ entsteht durch Fällung (Wagner), durch Lösen von Cr_2O_3 in HFl, Abdampfen und Versetzen mit Ueberschuss an NH_4Fl und Stehen oder Erwärmen. Schön grünes kryst. Pulver, Reguläroctaëder, lösl. in H_2O, wlösl. in NH_4Fl (Pettersson, J. pr. [2] **40**. 52).

$CrFl_3.CoFl_2.7H_2O$. Schön grünes Krystallpulver, wahrscheinlich isomorph mit der analogen V-Verbindung (Pettersson l. c.).

$CrFl_3.NiFl_2.7H_2O$ (Pettersson).

Chromylfluorid CrO_2Fl_2, wurde zuerst von Unverdorben (Tromsdorff, N. Journ. Pharm. **1824**) durch Dest. von 4 Thln. $PbCrO_4$, 3 $CaFl_2$ und 5 Thln. H_2SO_4 als ein Glas angreifendes Gas, von Dumas (A. ch. [2] **31**. 435) als Flüss. erhalten. Rose (P. A. **27**. 565) fand $CrFl_{10}$, Berzelius (Lehrbuch) macht auf die wahrscheinliche Beimischung von HFl aufmerksam. Fast allgemein wurde die Formel $CrFl_6$ adoptirt. Olivieri (G. **16**. 218) fand Cr : Fl = 1 : 2, woraus sich der Sauerstoffgehalt ergibt.

Darstellung. Man destillirt 60 g $K_2Cr_2O_7$, 30 g $CaFl_2$ (vorher gut getrocknet) mit 100 Thln. rauchender H_2SO_4 aus einer Platinretorte und kondensirt in einer Kältemischung (Olivieri l. c.).

Eigenschaften. Blutrothe Flüss. von hoher Dampftension. Bildet rothen Dampf. Gibt mit H_2O (schon mit feuchter Luft) CrO_3 und HFl. — Ueber das Verhalten zu Na, Zn, C + SiO_2 vergl. Evans (Z. für angew. Ch. **1891**. 18).

Verbindungen von CrO_2Fl_2 mit $(NH_4)_2CrO_4$ vergl. bei Ammoniumfluorochromat S. 578.

Chrom und Schwefel.

Chromsulfür.

CrS; 100 Thle. enthalten 61,92 Cr und 38,08 S.

Entsteht beim Glühen von $CrCl_2$ in H_2S oder bei lang anhaltendem Erhitzen von Cr_2S_3 in H (Moissan, C. r. **90**. 817). — $CrCl_2$ gibt mit K_2S einen schwarzen Niederschlag (Moberg). Violettes Chromsulfat in H geglüht einen schwarzen, pyrophorischen Rückstand von CrS und Cr_2O_3 (Traube, A. **66**. 98).

Schwarzes Pulver, durch Säuren schwer angreifbar (Moissan l. c.).

Chromsulfürsulfid Cr_3S_4 entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von Chromhydroxyd mit S in einem Strome von H_2S.

Grauschwarzes Pulver, unlösl. in H_2O, HCl, auch verd. H_2SO_4, lösl. in HNO_3 ohne Abscheidung von S (Gröger, A. W. **81**. 531).

Chromsulfid.

Cr_2S_3; 100 Thle. enthalten 52,02 Cr und 47,98 S.

Entsteht durch Erhitzen von Chromhydroxyd mit S im Vakuum (Berzelius) oder von Chromchlorid mit S (Lanaique). Die Reaktion vollzieht sich, aber nur langsam, schon bei 440° (Moissan, C. r. **90**. 818). — Man leitet H_2S über glühendes $CrCl_3$, über weissglühendes Cr_2O_3 oder erwärmtes CrO_3 (Harten, A. **37**. 349), über erhitztes, saures Chromisulfat (Traube, A. **66**. 98), über Chromooxalat bei 440° (es entsteht aus diesem zunächst eine leicht angreifbare Modifikation von Cr_2O_3 [Moissan, C. r. **90**. 817; **92**. 1051]). — Aus CS_2 und sehr hoch erh. Cr neben Chromkohlenstoff (Gautier, Hallopeau, C. r. **108**. 1111) oder weissglühendem Cr_2O_3 (Rose) oder erh. $K_2Cr_2O_7$ neben Kaliumpolysulfid (Müller, P. A. **127**. 404). — Man erh. Cr_2O_3 mit K_2S_5 (Berzelius) oder mit K_2CO_3 und S (Fellenberg, P. A. **50**. 77) auf sehr hohe T. und extrahirt mit H_2O. Graue, grüne bis schwarze Krystallblättchen oder dunkelbraunes Pulver. SG. 3,77 (aus $CrCl_3$ und H_2S [Schafařik, A. W. **47**. 256]). Nur in HNO_3 oder Königwasser lösl. Gibt beim Glühen etwas S ab, an der Luft entsteht Cr_2O_3, im Cl-Strom unter Erglühen $CrCl_3$ (Moissan l. c.).

Cr_2S_3 gibt mit anderen Sulfiden Doppelsulfide, die den Chromiten des Cr_2O_3 vergleichbar sind. (Siehe bei $Na_2Cr_2S_4$ und bei Cr und Sn,

Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Mn, Fe, Co, Ni [Gröger, A. W. **81**. 531; M. **2**. 266). Ueber das Verhalten von Chromatlsgn. zu H_2S und Schwefelammonium, wobei nach Berzelius (P. A. **8**. 422) intermediär vielleicht Doppelsulfide entstehen und Phipson (Ch. N. **4**. 125) ein Heptasulfid fand, vergleiche auch Bender (B. **1887**. 726).

Chromisulfit entsteht beim Lösen von Chromhydroxyd in SO_2 und Fällen mit Alk. Weisslichgrünes Pulver (Muspratt, A. **50**. 259). Für technische Zwecke aus Chromalaun, kryst. Na_2SO_3, wenig H_2O und Auskrystallisirenlassen der Sulfate (Manzoni, G. **14**. 360).

$Cr_2(SO_3)_3 . Cr_2O_3 . 16H_2O$ entsteht beim Kochen der Lsg. des neutralen Salzes als grünes Pulver (Danson, Soc. Qu. J. **2**. 205). Beim Kochen der Lsg. von Hydrat in SO_2 mit Alk. Weissgrünes Pulver (Röhrig, J. pr. [2] **37**. 217).

$2Cr_2(SO_3)_2K_2(SO_3)_2 + xH_2O$, aus Chromisalz und K_2SO_3 als grüner, amorpher, zersetzlicher Niederschlag (Berglund, B. **7**. 470).

Chromidithionat, $Cr_2(S_2O_6)_3 + 18H_2O$, aus überschüssiger Unterschwefelsäure und Chromhydroxyd durch Verdunsten; blauviolette, reguläre Octaëder, lösl. in H_2O und Alk. Die Lsg. wird bei 70° grün, beim Stehen wieder blauviolett (Krüss, A. **246**. 189).

$3Cr_2O_3 . 4S_2O_5 + 24H_2O$ entsteht wie das vorige bei Ueberschuss von Chromhydroxyd; grün, amorph, lösl. in H_2O, unlösl. in Ae. Gibt mit $H_2S_2O_6$ neutrales Salz.

Chromosulfat $CrSO_4 + 7H_2O$; 100 Thle. enthalten 19,01 Cr, 35,03 SO_4 und 45,96 H_2O. Cr löst sich unter H-Entwickelung in H_2SO_4 (Péligot, A. ch. [3] **12**. 548). — Man löst feuchtes Chromoacetat (vergl. bei $CrCl_2$) in verd. H_2SO_4 und trocknet die beim Erkalten sich ausscheidenden Kryst. in CO_2-Atmosphäre. Blaue Kryst., isomorph mit $FeSO_4 + 7H_2O$. Van Bemmelen (R. **6**. 202) beobachtete bei langer Aufbewahrung im zugeschmolzenen Rohre spontane Explosion des letzteren (H?). — Absorbirt lebhaft O an der Luft. Gibt mit konz. H_2SO_4 Kryställchen von $CrSO_4 . H_2O$, welche sich weniger an der Luft verändern.

$K_2SO_4 + CrSO_4 + 6H_2O$, aus $CrCl_2$, K_2SO_4 und Alk. bei langem Stehen; rhombische Säulen, isomorph (?) mit $K_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$. Wird an der Luft bald grün (Péligot, A. ch. [3] **12**. 546).

Chromisulfat.

$Cr_2(SO_4)_3$; 100 Thle. enthalten 26,57 Cr, 73,43 SO_4.

[Ueber die Analogie mit den Doppelsalzen $Cr_2(SO_4)_3 + M_2(SO_4)_3$ und die Molekulargrösse vergl. Étard (Bl. [2] **31**. 200).]. Man trocknet H_2O-haltendes Salz erst im CO_2-Strome bei 280°, dann bei etwas höherer, aber unter Glühhitze liegender T. (Schrötter, P. A. **53**. 520; Siewert, A. **126**. 101). Wurde wohl manchmal mit $2Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (s. d.) verwechselt. Rosafarben, unlösl. in H_2O und Säuren. SG. 2,743, bei 17,2° (Faure und Valson, C. r. **77**. 579) 3,012. Spez. W. 0,1718 (Nilson und Pettersson, B. **1880**. 1459).

$Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (Siewert, A. 126. 87; Étard, van Cleeff — Schrötter fand $15H_2O$) mit 21,26 Cr_2O_3, 33,52 SO_4 und 45,23 H_2O.

Darstellung. Man löst Chromhydroxyd in berechneter Menge warmer H_2SO_4. Nach mehrwöchentlichem Stehen erhält man eine grünblaue Krystallmasse, die mit H_2O eine blaue Lsg. gibt und durch Alk. gefällt wird. Durch Stehen einer mit wenig Alk. versetzten Lsg. in einem mit Blase überbundenen Gefässe in grossen Kryst. (Schrötter, P. A. 53. 513). — Man kocht 50 Thle. K-freies Hydroxyd mit 125 Thln. HNO_3 und 125 Thln. H_2O, versetzt nach Erkalten mit 225 Thln. verd. H_2SO_4 (1 : 2) und 1200 Thln. Alk. (Löwel, J. Pharm. [3] 4. 321), ebenso Baubigny (C. r. 98. 100), welcher durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ mit H_2S oder von CrO_2Cl_2 mit Alk. gewonnenes Hydroxyd verwendet. — Man reduzirt CrO_3 und H_2SO_4 durch Zutropfen von Alk. oder durch Ae.-Dampf unter Vermeidung jedweder Erwärmung (Traube, A. 66. 168).

Eigenschaften. Reguläroctaëder. SG. 1,696 bei 22° (Schrötter), 1,867 (Faure und Valson, C. r. 77. 803). Verliert leicht H_2O bei allmählich bis 100° ansteigender T., nach langer Zeit 14 Mol. (vergl. Doyer van Cleeff, J. pr. [2] 23. 70). — Lösungswärme Faure und Valson (l. c.). Die Lsg. ist im durchfallenden Licht roth, sie wird bei 65 bis 70° grün und hinterlässt beim Verdunsten ein grünes Gummi; beim Stehen wieder blauviolett (Schrötter), ebenso beim Versetzen mit HNO_3. Dissociirt beim Erhitzen mit H_2O leichter als Fe-Salz, aber schwieriger als Al-Salz (Tichborne, Ch. N. 24. 209). Grüne Lsg. gibt bei der Dialyse relativ mehr SO_4 ab (van Cleeff, J. pr. [2] 23. 58). Festes Salz kann mit Alk. ohne Zersetzung gekocht werden (Traube). Lsgn. werden durch Ueberschichten mit Alk. allmählich grün. Die konz. grüne Lsg. wird von Alk. nicht gelöst (Schrötter). Eine violette Lsg. mit etwa 24% Salz hatte das SG. 1,1619, nach Ueberführung in die grüne 1,1486. Das Verhältniss der Ausflusszeiten aus Capillaren ergab sich bei T. = 10, 20, 30, 40, 50° für Grün zu Violett wie 100 zu 67,70, 67,77, 68,74, 70,79, 75,72, wonach also die Umwandlung schon unterhalb 50° beginnt (Sprung, N. Arch. ph. nat. 53. 112). Violette Lsg. wird durch Alkalien oder Karbonate grün (van Cleeff), auch — aber vielleicht nur durch gleichzeitige Erwärmung — durch H_2SO_4, PCl_3, HNO_3 (Etard, C. r. 84. 1090). Gibt beim Schmelzen mit S Chromsulfid und S (Violi, B. 10. 293).

Recoura (C. r. 113. 857) hat ein dem oben beschriebenen isomeres grünes Sulfat (mit 11 Mol. H_2O) dargestellt, dessen frisch bereitete Lsg. mit $BaCl_2$ anfangs gar keinen Niederschlag gibt. Nach einiger Zeit tritt in der Lsg. Umwandlung in das gewöhnliche violette Sulfat und damit die allmähliche Ausscheidung von $BaSO_4$ ein. Dieses grüne Sulfat, dessen genau einzuhaltende Darstellungsmethode im Original nachzusehen ist, ist identisch mit einem schon früher von Étard (C. r. 84. 1090; s. u.) dargestellten grünen Sulfate; aber wohl zu unterscheiden von einem gleichfalls von Recoura, jedoch nur in Lsg. dargestellten (C. r. 112. 1439) grünen basischen Sulfate $2Cr_2O_3.5SO_3$, welches er als „modificirtes Sulfat“ bezeichnet. Lsgn. sowohl des grünen wie des „modificirten“ Sulfats liefern mit Alkali dasselbe viersäurige Chromhydroxyd $Cr_2O(OH)_4$.

Basische Chromisulfate. $\mathbf{3Cr_2O_3.2SO_3.14H_2O}$. Aus dem Salz $Cr_2O_3.2SO_3.5H_2O$ durch viel H_2O oder Kochen damit (Schrötter, P. A. 53. 516). Hat nicht konstante Zusammensetzung und verliert durch Waschen mit H_2O fast alle H_2SO_4 (Schiff, A. **124**. 167).

$\mathbf{Cr_2O_3.SO_3.6H_2O = [Cr(OH)_2]_2SO_4 + 4H_2O}$ entsteht durch Fällung der längere Zeit gekochten HCl-Lsg. des vorigen mit unzureichender Menge NH_3 (Schiff l. c.).

$\mathbf{2Cr_2O_3.3SO_3.xH_2O}$ (?) (Bunsen, P. A. **155**. 230).

$\mathbf{5Cr_2O_3.8SO_3.xH_2O}$, durch Kochen von $Cr_2(SO_4)_3$ mit Hydroxyd erhaltene Lsg. (Siewert, A. **126**. 97).

$\mathbf{Cr_2O_3.2SO_3.5H_2O = Cr.OH.SO_4 + 2H_2O}$ entsteht durch Sättigen von verd. H_2SO_4 mit Chromhydroxyd bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und Eindunsten bei 60° (Schiff l. c., Schrötter l. c.). — Ein Salz gleicher Basizität entsteht durch Sättigen von blauem Chromsulfat mit Hydroxyd, Abdampfen bis die entstandene Trübung sich wieder löst und Zusatz von Alk. (Siewert, A. **126**. 97).

Grüne, amorphe Masse, llösl. in H_2O. Die Lsg. ist im durchfallenden Licht rubinroth (vergl. auch Talbot, N. Br. Arch. **5**. 141). — Beim Kochen der Lsg. entsteht das erstangeführte basische Salz.

[$\mathbf{5Cr_2O_3.12SO_3.xH_2O}$.] Man löst blaues Sulfat in wenig H_2O, kocht mit Alk. bis zur Auflösung der abgeschiedenen Kryst. und fällt mit Ae. Grüner Syrup. Die Mutterlauge enthält H_2SO_4 in einer nicht durch $BaCl_2$ nachweisbaren Form (Siewert).

Saures Chromisulfat $2Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ entsteht durch Abrauchen von Chromhydroxyd mit H_2SO_4 (Traube, A. **66**. 87; Siewert, A. **126**. 102). Auch durch weitere Digestion der aus Chromalaun und $K_2Cr_2O_7$ entstehenden Körper (vergl. S. 550) mit H_2SO_4. Röthliches Pulver, unlösl. in H_2O und Säuren, schwer angreifbar von Na_2CO_3. Gibt beim Glühen Cr_2O_3; in H ein äusserst pyrophorisches Gemenge von Cr_2O_3 und CrS (vergl. auch Kopp, C. r. **18**. 1156 und Schumann, A. **187**. 305); gibt beim Glühen in H_2S Cr_2S_3 (Traube).

Chromschwefelsäure $Cr_2(SO_4)_3H_2SO_4$, nach Recoura (C. r. **114**. 477) eine eigenthümliche zweibasische Säure $(Cr_2.4SO_4)H_2$, entsteht durch Zusatz von 1 MG. H_2SO_4 zu 1 MG. gelöstem grünem Chromisulfat (vergl. S. 547), oder durch Reduktion von CrO_3 bei Gegenwart der nöthigen Menge H_2SO_4 und möglichst wenig H_2O (genaue Darstellung im Originale). Grünes, hygroskopisches Pulver. Die frisch bereitete, verd. Lsg. liefert mit $BaCl_2$ erst nach etwa einer halben Stunde sofort beim Kochen $BaSO_4$.

Chromsulfate des K, Na, NH_4 entstehen durch Zusatz von 1 MG. der entsprechenden Alkalisulfate zur Lsg. von 1 MG. von Recoura's grünem Chromisulfat, durch vorsichtiges Entwässern der entsprechenden Chromalaune, oder durch Reduktion eines Gemenges des entsprechenden Dichromats und H_2SO_4 mittelst Alk. unter Anwendung von möglichst wenig H_2O.

$\mathbf{Cr_2SO_4 + K_2SO_4}$ entsteht durch Entwässern von Chromalaun bei 300 bis 350°; grün und noch in H_2O lösl., wird über 350° grüngelb und unlösl. in H_2O, in der Kälte auch in Säuren. Entsteht auch aus $Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4.H_2SO_4$ durch Kochen mit H_2O als graugrünes, beim

Erhitzen violett werdendes Pulver (Wernicke, P. A. **159**. 575; vergl. Recoura, C. r. **114**. 477).

$2Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2SO_4$ entsteht durch Erhitzen von CrO_3 mit H_2SO_4 als unlösl. Pulver (Cross, Higgins, Soc. **41**. 113).

Chromsulfatchlorid $CrSO_4.Cl + H_2O$ entsteht aus basischem Sulfat und konz. HCl durch Verdunsten bei 50°; grüne, amorphe Masse. Die Lsg. wird durch $BaCl_2$ erst allmählich getrübt (Schiff, A. **124**. 176).

Kaliumchromalaun $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$; 100 Thle. enthalten 15,25 Cr_2O_3, 9,44 K_2O, 32,06 SO_3 und 43,26 H_2O. Zuerst von Moussin Pouschkin (Crell. A. 1801. **2**. 267) erhalten.

Darstellung. Durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Man leitet SO_2 in die kalte Mischung (Schrötter, P. A. **53**. 326) oder versetzt sie mit Alk. (Fischer, Kastn. Arch. **14**. 164; **16**. 216; vergl. u. A. Traube, A. **66**. 169). Die Mutterlauge kann unter Zusatz von HNO_3 eingedampft werden und gibt mit Alk. noch Alaun. Das Produkt ist aus H_2O von weniger als 50° umzukryst. — Man reduzirt 29,5 K_2CrO_7, 39 H_2SO_4 durch 38 kryst. Oxalsäure (Lielegg, D. **207**. 321). — Entsteht bei Oxydationen organischer Körper mit $K_2Cr_2O_7$ vielfach als Nebenprodukt. Kryst. aus den zuerst erhaltenen grünen Lsgn. bei sehr langem Stehen.

Eigenschaften. Violette Octaëder. Aus einer mit K_2CO_3 versetzten Lsg. kryst. manchmal Rhombendodekaëder (Stiassny, D. **202**. 191). Kann auch auf kubischem Alaun weiter wachsen (Polis, B. **1880**. 360). Kryst. in allen Verhältnissen mit Aluminiumalaun, die ersten Krystalle sind reicher an letzterem (Rammelsberg, P. A. **91**. 351; Schiff, A. **107**. 81). Wird aus wässeriger Lsg. durch Eisenalaun fast ganz verdrängt (v. Hauer, A. W. **53**. 2, 221). Lösungsstreifen und Aetzfiguren: Klocke (Z. für Kryst. **2**. 126). SG. 1,845 (Schiff); 1,856 (Playfair und Joule); 1,848 (Kopp, A. Suppl. **3**. 294); 1,842 bei 20,8° (Pettersson); 1,817 (Gladstone, Phil. Mag. [5] **20**. 162); 1,8293 bei 0°, $\delta = 0,0000246$, vergl. die eingehenden Untersuchungen von Spring (B. **1882**. 1254; **1884**. 408). Spez. Wärme 0,324 (Kopp). Elastizitätskoeffizient: Gladstone (Phil. Mag. [5] **20**. 162); thermoelektrische Eigenschaften: Gore (P. A. II. Beibl. **2**. 430, 617). Schmilzt bei 89° (Tilden, Soc. **45**. 409), die geschmolzene Masse ist grün, erstarrt auch bei —20° nicht mehr und gibt über H_2SO_4 18 Mol. H_2O ab (Löwel). Chromalaun verwittert an der Luft, verliert über H_2SO_4 bei gewöhnlicher T. 12 H_2O (mit einer Dissociationsspannung von 0,47 bei 25,8°: Müller-Erzbach, Z. für phys. Ch. II. 545; vergl. auch Lescoeur Mathurin, Bl. [2] **50**. 35), bei darauffolgendem, langem, allmählichem Erhitzen auf 116° noch 9 Mol. (vergl. van Cleeff, J. pr. [2] **23**. 72), wird bei 300 bis 350° H_2O-frei, aber noch lösl. in H_2O, wird etwa über 350° ohne weiteren Verlust unlösl. (Löwel, A. ch. [3] **44**. 320).

Chromalaun löst sich in 6 Thln. kaltem H_2O zu violetter Lsg. Bei 50 bis 75° wird die Lsg. grün, noch rascher beim Kochen, und kryst. nicht mehr. SG. einer Lsg. mit p% Chromalaun bei 17,5° (Franz, J. pr. [2] **5**. 289, siehe dort ausführliche Tabelle):

p	SG.	p	SG.
5	1,0174	40	1,1896
10	1,0342	45	1,2352
15	1,0524	50	1,2894
20	1,0746	55	1,3704
25	1,1004	60	1,4566
30	1,1274	65	1,5452
35	1,1572	70	1,6362

Lösungswärme und Volumveränderung beim Lösen: Faveré und Valson (J. **1872**. 80). Die Lsg. zerfällt bei der Diffusion (Rüdorff, B. **21**. 3045). Absorptionsspectrum: Vierordt (B. 5. 34), Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. 1875.

Dissociation von Chromalaun in Lsg. Baubigny und Péchard (C. r. **115**. 604).

Eine gekochte Lsg. scheidet erst nach sehr langem Stehen allmählich violette Kryst. ab (vergl. Löwel; Gauer, C. r. **79**. 1332; Jacquelin, C. r. **24**. 440). Eine violette Lsg. wird auch bei gewöhnlicher T. etwas grün (Alk. fällt nach längerem Stehen der Lsg. weniger violette Kryst., Siewert) unter Volumvermehrung (vergl. auch Mohr, B. **4**. 318); eine heiss bereitete, grüne wird unter Volumverminderung violett. Es hat keinen Einfluss, ob die Lsg. konz. oder verd., ob Kryst. zugegen, ob das Gefäss verschlossen oder nicht (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **79**. 1491). Violette Lsg. wird durch Zusatz von H_2SO_4 (wenn T.-Erhöhung vermieden) nicht grün (Otto, Graham-Otto, 4. Aufl. 3. 113), dagegen durch Zusatz von Alkali oder Karbonat (van Cleeff l. c.). Bei der Dialyse grüner Lsgn. geht relativ mehr SO_4 ins Dialysat (van Cleeff, J. pr. [2] **23**. 58) als bei violetten. Alk. fällt aus einer grünen Lsg. ein grünes, erstarrendes Oel, das nur drei Viertel der SO_4 enthält (Krüger, P. A. **61**. 218); es entspricht annähernd der Zusammensetzung $6K_2O.5Cr_2O_3.18SO_3 + H_2O$ (Siewert, A. **126**. 98; vergl. auch van Cleeff). Violette Lsgn. geben mit $BaCl_2$ alles SO_4 als $BaSO_4$, grüne in der Kälte nur theilweise, vollständiger beim Kochen (Löwel, J. Pharm. [3] **4**. 321). Beim Erhitzen einer Lsg. auf 200° entsteht (leichter bei Gegenwart von K_2SO_4) $Cr_2(SO_4)_3.Cr_2O_3.K_2SO_4.9H_2O$ (s. d.; vergl. auch Tishborne, Bl. [2] **17**. 25). Erh. man Chromalaun in H, so entweicht H_2O, S, HS_2, SO_2, es bleibt ein Rückstand von Cr_2O_3 und $Cr_2K_6S_6 + K_2S$ (Schumann, A. **187**. 307). Beim Glühen mit Kohle entsteht K_2SO_4, SO_2, CO, Cr_2O_3 (Jean, C. r. **68**. 198).

Recoura's Kaliumchromsulfat $(Cr_2.4SO_4)K_2.4H_2O$, siehe S. 548 und C. r. **114**. 477.

$Cr_2(SO_4)_3.Cr_2O_3.K_2SO_4.9H_2O$, Chromoxyd-Löwigit (s. o.), amorphes Pulver (Mitscherlich, J. pr. **83**. 477).

$Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4.H_2SO_4$ entsteht durch Erhitzen von $K_2Cr_2O_7$ oder Chromalaun mit H_2SO_4 neben K-ärmeren Substanzen. Durch wiederholtes Erhitzen mit H_2SO_4 entsteht: $2Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (Traube, A. **66**. 93).

$Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 = Cr_2(KSO_4)_6$ entsteht durch Eintragen von $CrCl_3$ in geschmolzenes $KHSO_4$ und Extrahiren mit H_2O; verfilzte Nadeln (Étard, C. r. 84. 1089). Auch durch langes Schmelzen des Reaktionsproduktes von K_2CrO_4 und H_2SO_4 mit $K_2S_2O_7$. Grüne Nädelchen, beim Erhitzen vorübergehend violettroth. Unlösl. in H_2O und Säuren, lösl. in kochender KOH oder schmelzendem $NaNO_3$ (Wernicke, P. A. **159.** 576).

Natriumchromalaun $Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 24H_2O$, aus $Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 und Alk. Kryst. undeutlich, verliert $18H_2O$ bei 100° (Schrötter).

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 = Cr_2(NaSO_4)_6$, grüne Nädelchen, analog dem K-Salz (Wernicke, Étard).

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Li_2SO_4 = Cr_2(LiSO_4)_6$, graugrüne Nädelchen (Wernicke).

Ammoniumchromalaun $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$, aus gemischten Lsgn. Octaëder (auch Würfel mit Dodekaëderflächen). SG. 1,736 bei 21° (Schrötter), 1,728 bei 20° (Pettersson), 1,719 (Gladstone, Phil. Mag. [5] **20.** 162, auch Brechungsindex). Verwittert an der Luft, schmilzt bei 100° und verliert dann 18 Mol. H_2O (Schrötter), bei sehr anhaltendem Trocknen bei 100° über 20 bis 21 Mol. (van Cleeff). Die Lsg. in H_2O ist blauviolett, wird bei 70 bis 80° grün und kryst. dann nicht mehr, auch gibt dann Alk. keine Fällung mehr (Schrötter, P. A. **53.** 526).

Chromhydroxylaminalaun $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4O)_2SO_4 + 24H_2O$. Octaëder (Meyeringh, B. **10.** 1946).

Weitere **Doppelsalze** des $Cr_2(SO_4)_3$ erhielt Étard (C. r. **86.** 1399; Bl. [2] **31.** 200) durch Erhitzen von $Cr_2(SO_4)_3$, oder $CrCl_3$ oder CrO_3 mit dem entsprechenden Sulfat und Ueberschuss von H_2SO_4 unter beständigem Umrühren, bis sich ein kryst. Niederschlag abscheidet. Dieser wird mit konz. H_2SO_4, dann mit H_2O-freiem Eisessig und Alk. gewaschen. Die Salze sind meist kryst. und unlösl. in H_2O. Oft entstehen, namentlich bei nicht so lange fortgesetztem Erhitzen, Salze mit 1 oder 2 Mol. H_2SO_4, die ebenfalls unlösl. oder nur allmählich und unter Zersetzung lösl. sind [vergl. bei $Cr_2(SO_4)_3$].

$Cr_2(SO_4)_3 + 2CuSO_4 + H_2SO_4$
$Cr_2(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3$ $(= Cr_2{=}(SO_4)_6{=}Al_2)$
$Cr_2(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$
$Cr_2(SO_4)_3 + Mn_2(SO_4)_3$
$Cr_2(SO_4)_3 + Mn_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$
$Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$
$Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$
$Cr_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + 2H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3 + NiSO_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Chromschwefelsäure $CrO_3 . H_2SO_4 = H_2CrSO_7$. Man trägt CrO_3 in konz. H_2SO_4 ein und befreit die nach mehreren Tagen körnig abgegeschiedene Masse auf Thonplatten von der Mutterlauge. Ockergelb, wird an der Luft unter H_2O-Aufnahme rasch roth, zweibasisch (Bolley, A. **56.** 113). Auch ein K-Salz (siehe S. 575) ist bekannt.

Chrom und Stickstoff.

Chromnitrid, Stickstoffchrom CrN; 100 Thle. enthalten 78,78 Cr und 21,22 N. Aus metallischem Cr durch Weissglühen in N. Unverändertes Cr kann durch kochende HCl extrahirt werden (Briegleb und Geuther, A. **123**. 239). — Durch Erhitzen von $CrCl_3$ in NH_3 (Schrötter, A. **37**. 148). Man glühe das Chlorid vorher in HCl und wiederhole das Erhitzen im NH_3 mehrmals, nachdem man das Produkt zerrieben, und koche schliesslich mit HCl unter Zusatz von Sn aus (Ufer, A. **112**. 281). — Man mischt dem $CrCl_3$ Salmiak bei (Uhrlaub, Verbindungen einiger Metalle mit N. Göttingen 1859). — Auch beim Erhitzen von Chromchlorid und Salmiak in H, aber nicht aus Chromoxyden und NH_3 (Uhrlaub).

Amorphes, braunes bis schwarzes Pulver. Dissociirt bei Nickelschmelzhitze. Zerlegt NH_3 bei Rothglut in N und H. An der Luft verbrennt es bei Rothglühhitze in O bei 150°. Unlösl. in H_2O und Säuren, nur Königswasser löst etwas bei anhaltendem Kochen. Konz. H_2SO_4 bildet bei langem Stehen etwas Chrom- und Ammoniumsulfat. Schmelzendes Na_2CO_3, KOH oder Kalilauge bei 190° wirken kaum ein, dagegen löst NaOCl leicht zu Chromat unter Entwickelung von N. Mit CuO (nicht HgO), Pb_3O_4, KNO_3, $KClO_3$ verpufft es beim Erhitzen unter Entwickelung von N (nicht von Stickoxyden). Cl wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen unter schwachen Explosionen, HCl gibt bei Rothglut $CrCl_3$ und NH_4Cl (daneben kein Gas) (Ufer l. c.).

Cr_3N entsteht durch Glühen von CrN in NH_3. Grauschwarzes Pulver (Uhrlaub l. c.).

Chromammoniakverbindungen, Chromaminbasen.

Chromisalze werden durch NH_3 gefällt, überschüssiges NH_3 gibt Cr-haltende rothe Lsgn. (vergl. Vincent, J. **1857**. 298). Leicht und vollständig löst sich nur das aus violetten Lsgn. abgeschiedene „Metachromhydroxyd“ bei gleichzeitiger Gegenwart von NH_4-Salzen unter Bildung von Chromaminbasen (Frémy, C. r. **47**. 886; vergl. auch Siewert, J. **1861**. 245 und Cleve, Akad. Sv. **6**. 20). [Durch Versetzen solcher Lsgn. mit Alk. wurden erhalten: $3Cr_2O_3.6NH_3.2HCl + H_2O$ (Frémy), $Cr_2O_3.2NH_3.HNO_3 + xH_2O$, $Cr_2O_3.4NH_3.N_2O_5.3H_2O$, $Cr_2O_3.4NH_3.SO_3.10H_2O$ (Cleve), und aus ersterem durch langes Stehen mit H_2O: $Cr_2O_3.2NH_3.12H_2O$ (Frémy). [Hier sei auch noch ein in die unten folgenden Reihen nicht leicht einzufügendes Salz: $Cr_4.14NH_3.12NO_3 + 4NH_4NO_3 + 9H_2O$ von Cleve erwähnt.]

Nach neueren Untersuchungen von Jörgensen und Christensen gibt es mehrere Reihen von Chromaminbasen, die sich eng an analoge Co-Verbindungen anschliessen. Aus $CrCl_3$, NH_4Cl und NH_3 entsteht hauptsächlich Chlorotetraminchlorid $Cl.Cr.4NH_3.Cl_2$, in welchem ein Cl-Atom eine exceptionelle (intraradikale) Stellung einnimmt, es wird nicht direkt durch $AgNO_3$ gefällt. Es gibt auch analoge Bromo- und Jodotetraminsalze.

Eine salmiakammoniakalische Lsg. von Chromchlorür gibt bei Luftabschluss unter spontaner Entwickelung von H Roseochromchlorid, bei guter Kühlung aber Luteosalz $Cr.6NH_3.Cl_3$, bei langem Stehen in der Kälte unter Luftabschluss Rhodosochromchlorid $(OH)_3.(Cr_2.6NH_3).2H_2O$. Leitet man jedoch sofort Luft in die ammoniakalische Lsg., so entsteht Rhodochromchlorid.

Erh. man die Reaktionsprodukte mit HCl, so erhält man immer Chloropurpureochlorid $Cl.Cr.5NH_3.Cl_2$. Dieses enthält wie das Tetraminchlorid ein intraradikales Cl. Digerirt man dieses mit Ag_2O und neutralisirt mit HCl, so erhält man das isomere Roseochromchlorid, in welchem sämmtliche Cl-Atome leicht ersetzbar sind. Doch wird beim Kochen mit HCl wieder Chloropurpureosalz rückgebildet. Durch HBr und HJ entstehen dann analoge Bromo- und Jodopurpureosalze und durch salpetrige Säure Xanthosalze $NO_2Cr(NH_3)_5A_2$.

Rhodosalze setzen sich durch blosses Stehen in alkalischer Lsg. in gleich zusammengesetzte Erythroverbindungen um. Beide letztgenannte Basen bilden je zwei Reihen von Salzen entsprechend den Formeln $OH.Cr_2.10NH_3A_5$ (normale) und $OH.Cr_2.10NH_3.OHA_4$ (basische). Kürzlich wurde noch die Zugehörigkeit der nachfolgenden komplexen Chromrhodanide zu den Chromaminen erkannt.

Ueber Theorie der Bildung und Konstitution der Chromaminbasen vergl. insbesonder Jörgensen, J. pr. [2] **25.** 414; [2] **29.** 409; [2] **30.** 1; [2] **42.** 206; [2] **45.** 260 und 274 und Petersen, O. **10.** 580. Im Uebrigen ist das über die Konstitution der Kobaltamine Gesagte (S. 412 ff.) ohne Weiteres auf die Chromaminverbindungen zu übertragen, soweit sie den Kobaltaminen analog zusammengesetzt sind.

Diaminchromrhodanidreihe.

Den Diaminkobaltnitritverbindungen analog sind die Diaminchromrhodanverbindungen $(Cr(NH_3)_2(SCN)_4M$, worin M entweder $\overset{I}{M}$ oder $^1/_n\overset{n}{M}$ bedeutet, und ihre Abkömmlinge.

Diaminchromrhodanidrhodanwasserstoffsäure $Cr(NH_3)_2(SCN)_3.HSCN.H_2O$ aus ihrem Hg-Salze durch H_2S (Reinecke, A. **126.** 113; Nordenskjöld, Z. anorg. Ch. **1.** 135) neben HSCN und der Doppelverbindung: $Cr(NH_3)_2(SCN)_3(HgS)_6$ nach: $6[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2Hg + 6H_2S + 11H_2O = Cr(NH_3)_2(SCN)_3Hg_6S_6 + 11Cr(NH_3)_2(SCN)_4H.H_2O + HSCN$ (Nordenskjöld). Feine, rothe, glänzende Blättchen, aus H_2O umkrystallisirbar, von nicht saurer Reaktion, liefert mit KOH das K-Salz.

Diaminchromrhodanidrhodankalium $Cr(NH_3)_2(SCN)_3.SCNK$ aus dem rohen NH_4-Salze durch Digestion mit KOH (Reinecke), durch Einwirkung einer konz. Lsg. von KCl auf eine warme, konz. Lsg. des NH_4-Salzes (Nordenskjöld, Christensen, J. pr. **45.** 219) oder durch Schmelzen von NH_4SCN mit $K_2Cr_2O_7$ neben dem NH_4-Salze (Nordenskjöld). Glänzende Schuppen oder kleine Hexaëder, etwas heller als das NH_4-Salz. In H_2O llösl., weniger lösl. in Salzlsgn., liefert mit Jodjodkaliumlsg. $Cr(NH_3)_2(SCN)_3.SCNK.J$ als Niederschlag mit fast denselben Eigenschaften wie die entsprechende NH_4-Verbindung.

Das **Natriumsalz** entsteht analog dem K-Salze, dem es ähnlich ist (Christensen).

Diaminchromrhodanidrhodanammonium $Cr(NH_3)_2(SCN)_3.SCN.NH_4.H_2O$ (Christensen) oder H_2O-frei (Reinecke, Nordenskjöld). Zu 3 Thln. bis zum beginnenden Schmelzen erh. NH_4SCN fügt man in kleinen Portionen 1 Thl. gepulvertes $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Die unter stürmischer NH_3-Entwickelung erhaltene, feste, rothe Masse wird durch kochenden Alk. von NH_4SCN, durch Waschen mit kaltem H_2O von Chromat befreit und wiederholt aus H_2O oder Alk. umkryst. Ausbeute ziemlich gut (Nordenskjöld). — Zu 200 g völlig geschmolzenem NH_4SCN werden in kleinen Portionen 40 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$ hinzugefügt und stetig auch, solange dies thunlich, während des Erkaltens umgerührt. Die Schmelze wird nach wiederholtem Durcharbeiten mit kleinen Mengen kaltem H_2O dekantirt, um das Chromat zu entfernen, und diese Operation wird fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr gelb, sondern roth abläuft. Darauf wird das ungelöst gebliebene Rohprodukt, welches aus einem Gemenge von Morland's (Soc. Qu. J. **13.** 352) Salz $Cr(NH_3)_2(SCN)_3.H_2O$ und $Cr(NH_3)_2(SCN)_4NH_4$ besteht, mit kaltem H_2O behandelt. Dabei geht das NH_4-Salz (wohl auch K-Salz) in Lsg. und kann aus dem Filtr. durch langsames Zufügen von konz. NH_4Cl-Lsg. gefällt werden (Christensen). — Kann auch durch Einwirkung von überschüssigem NH_3 (von 25%) auf ein durch Schmelzen hergestelltes Gemenge von $Cr(SCN)_3$ und NH_4SCN gewonnen werden (Nordenskjöld).

Kleine, rothe, reguläre Kryst. oder grosse, rothe, silberglänzende Schuppen, welche sich leicht in die reguläre Form umwandeln. Ziemlich llösl. in H_2O, weniger in Alk., unlösl. in Benzol. Wird von kochendem H_2O, auch verd. Säuren nur sehr langsam, von kochender, konz. HCl rasch unter Grünfärbung, von kalter wenig zersetzt. Konz. H_2SO_4 zersetzt es in der Kälte und selbst auf dem Wasserbade nicht völlig, hingegen Alkalilauge und $Ba(OH)_2$ schon in der Kälte. Br wandelt es theilweise in Diaminchromdiaquotrirhodanid (s. u.) um (Nordenskjöld). Bildet unlösl. Niederschläge mit allen durch H_2S in saurer Lsg. fällbaren Metallsalzen, auch in verd. Lsg., mit den Chloriden des Co, Ni, Mn, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{III}{Fe}$, Zn nur in konz. Lsg. Durch konz. Lsgn. von KCl, NaCl, RbCl, CsCl entstehen Niederschläge des K-, Na-, Rb-, Cs-Salzes (Christensen). Gibt mit den Lsgn. der meisten gewöhnlichen, N-haltigen, organischen Basen Niederschläge von Verbindungen, in welchen das NH_3 des NH_4 durch die organische Base ersetzt ist. Bezüglich solcher Verbindungen siehe Christensen (J. pr. **45.** 356) und Nordenskjöld. Auch die Salze verschiedener Kobalt- und Chromaminbasen bewirken Fällungen (s. u.).

$Cr(NH_3)_2(SCN)_4NH_4.J$ wird aus einer Lsg. des NH_4-Salzes durch J-Lsg. gefällt; schwer lösl., gelbe bis braune, kleine Hexaëder. Spaltet leicht J ab, daher nicht umkrystallisirbar. Das J ist wahrscheinlich an die Gruppe NH_4SCN gebunden, weil das Trirhodanid (s. u.) keine J-Verbindung liefert (Nordenskjöld).

$[Cr(NH_3)_2(SCN)_3(SCN)]_2Ba$ fällt durch $BaCl_2$ aus dem NH_4-Salz in Form grosser, rother, glänzender Schuppen, lösl. in H_2O und in Alk. (Nordenskjöld).

Calciumsalz, ebenso.

$[Cr(NH_3)_2(SCN)_3.(SCN)]_2Cd.H_2O$, rothes, kryst. Pulver, fast unlösl. in kaltem, wlösl. in heissem H_2O (Christensen, J. pr. 45. 371).

Bleisalz. Niederschlag von nichtkonstanter Zusammensetzung (Reinecke).

Cuprosalz $Cr(NH_3)_2(SCN)_4Cu$, durch Fällung mit $CuSO_4$ und SO_2 (Reinecke); gelber Niederschlag.

Silbersalz, dem Hg-Salze ähnlich, scheint durch HCl nicht zersetzt zu werden. Keine übereinstimmenden Analysen (Morland, Reinecke, Nordenskjöld).

$[Cr(NH_3)_2(SCN)_3.(SCN)]_2\overset{II}{Hg}$, hellrother, amorpher, unlösl. Niederschlag (Nordenskjöld, Reinecke, Christensen).

Diaminchromrhodanidquecksilbersulfid $Cr(NH_3)_2(SCN)_3(HgS)_6$ entsteht bei Behandlung des Hg-Salzes mit H_2S neben HSCN und $Cr(NH_3)_2(SCN)_4H$ als röthlichgelbes, amorphes, weder durch Kochen mit Säuren, noch durch Alkalien, auch nicht durch H_2S zersetzliches Pulver (Nordenskjöld, vergl. Reinecke).

$[Cr(NH_3)_2(SCN)_3.(SCN)]_3\overset{III}{Fe}$ entsteht aus dem NH_4-Salz durch Fällung mit $FeCl_3$; prachtvolle, goldglänzende Blättchen, nach dem Trocknen schwarz (Nordenskjöld).

Diaminchromrhodanidluteokobaltrhodanid $[Cr(NH_3)_2(SCN)_3(SCN)]_3.[Co(NH_3)_6]$, hellrother Niederschlag, nur in kochendem H_2O etwas lösl. (Christensen).

An die Salze der Diaminchromorhodanidrhodanwasserstoffsäure schliessen sich an:

$Cr(NH_3)_2(SCN)_3.H_2O$ (Morland's Salz) erhielt Morland (l. c.) durch Schmelzen von NH_4SCN mit $K_2Cr_2O_7$, nach Christensen (J. pr. [2] 45. 221) jedoch als **Tetraminchromrhodanidrhodanammonium** $Cr(NH_3)_4(SCN)_3.NH_4.SCN$ anzusehen. Vergl. hierüber Nordenskjöld (l. c.).

Chromdiamindiaquotrirhodanid $Cr(NH_3)_2(SCN)_3.2H_2O$. Man kocht $Cr(NH_3)_2(SCN)_4NH_4$ einige Minuten mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte von 3%igem H_2O_2 unter Zusatz einer geringen Menge HCl und lässt die erkaltete rothe Lsg. nach Entfernung von ausgeschiedenem ursprünglichem NH_4-Salz bei gewöhnlicher T. verdunsten. Grosse, purpurfarbige, sechsseitige Tafeln, lösl. in H_2O und Alk., unlösl. in Benzol. Die Kryst. zersetzen sich bereits von 50^0 ab. Nordenskjöld (l. c.) nimmt das H_2O in ähnlicher Weise gebunden an, wie Jörgensen in den Roseokobalt- und ähnlichen Verbindungen.

Sonstiges Verhalten der Verbindung insbesondere gegen organische Basen siehe im Original, Ansichten über die Konstitution der Diaminchromrhodanide bei Christensen (l. c.) und Nordenskjöld.

Tetraminreihe.

Chlorochromtetraminchlorid, Chromchlorid-Ammoniak (Chlorure roséo-chromique Frémy's, nicht zu verwechseln mit Christensen's Roseosalzen) $Cl.Cr.4NH_3.H_2O.Cl_2$. MG. berechnet 245, gefunden im Mittel 231,5 (Petersen, O. 10. 580). Man fällt Chromalaun mit NH_3 und

digerirt den abgetropften Niederschlag mit einer ges. Lsg. von Salmiak in NH_3. Die roth gewordene Lsg. scheidet beim Stehen ein dunkel violettes Pulver ab (das auch durch Alk. ausgefällt werden kann), welches in HCl gelöst, dann mit viel ganz konz. HCl ausgefällt wird (Frémy, C. r. **47**. 888; Cleve, Oefvers. A. S. **1861**. 165; Akad. Sv. 6. Nr. 4, 6). Man erh. 100 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in konz. Lsg. mit 300 g HCl (SG. 1,17), 200 g NH_4Cl, 60 bis 70 ccm Alk., dampft wiederholt ab, löst das ganz trockene Salz in 1 l starkem NH_3, dekantirt nach 24 Stunden, löst den Rückstand in HCl und behandelt wieder mit NH_3. Die vereinigten Lsgn. werden mit 4 l ganz ges. HCl gefällt und durch Schütteln mit halbkonz. HCl vom NH_4Cl befreit. Zur Trennung von mitentstandenem Purpureosalz löst man bei Lampenlicht in H_2O und fällt die leichter lösl. Antheile mit Ammoniumsulfat (1 : 5), wäscht den Niederschlag mit kaltem H_2O und verwandelt durch Digestion mit HCl (1 : 1) wieder in Chlorid. Ausbeute 45 g rohe Chloride oder 20 g reines Sulfat neben 6 bis 7 g Purpureochlorid (Jörgensen, J. pr. **20**. 105; **42**. 206). Wohlausgebildete, stark glasglänzende, tiefrothe, fast undurchsichtige, rhombische Krystalle oder hochrothes Krystallpulver (Cleve). Löst sich in $15{,}7 H_2O$ von 15° (Jörgensen, J. pr. **42**. 208). Luftbeständig, zersetzt sich aber im Lichte (Cleve, Gmelin-Kraut II. 2. 335). Verliert bei 120° an Gewicht, gibt beim Glühen Cr_2O_3. In luftfreiem H vorsichtig erh. gibt es in H_2O lösl. Pseudomorphosen von Cr_2OCl_4 neben NH_3, NH_4Cl und H_2O. Die wässerige Lsg. wird beim Kochen zersetzt unter Bildung von NH_3, NH_4Cl und Chromhydroxyd; Alkalien zersetzen rasch, NH_3 gibt grünes, gallertiges $NH_3Cr_2O_3$. Schwefelammonium und Na_2CO_3 zersetzen ebenfalls. HCl fällt die Lsg. und wirkt auch beim Kochen nicht ein.

H_2SO_4 macht nur zwei Drittel des Cl als HCl frei (Cleve). Durch $AgNO_3$ wird in der Kälte und bei Kerzenlicht nur zwei Drittel des Cl abgeschieden. Nach Raoult'scher Methode ausgeführte MG.-Bestimmung ergab 1 At. Cr im Mol. Es ist ein völliges Analogon des Kobaltetraminchlorids. Konstitution: $Cl.Cr\begin{smallmatrix}-OH_2.Cl\\-NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl\end{smallmatrix}$. Das nicht leicht ersetzbare Cl ist an das Cr gebunden (vergl. bei $CrCl_3$) (Jörgensen, J. pr. [2] **42**. 206.)

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.Cl_2 + 3HgCl_2$, dünne Tafeln, lösl. in H_2O (Cleve).

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.Cl_2 + PtCl_4$, mikrokryst. Niederschlag, unlösl. in H_2O (Cleve).

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.Br_2$, aus Chlorid und starker HBr; rosenrothe, in Sternen gruppirte Nadeln (Cleve).

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.J_2$, aus Sulfat und BaJ_2; diamantglänzende, rhombische Prismen.

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.SO_4$, aus Chlorid und konz. H_2SO_4 (Cleve), auch aus Lsg. des Chlorids und $(NH_4)_2SO_4$; mikroskopische, rhombische Tafeln; kann aus H_2O umkryst. werden, zersetzt sich aber bei langem Erhitzen damit.

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.(NO_3)_2$, aus Clorid und HNO_3 (SG. 1,147) und Reiben der Glaswände oder Versetzen mit Alk.-Ae.; rhombische Kryställchen, wird durch $AgNO_3$ erst allmählich zersetzt. Auf 100° erh., wird es tiefschwarz und löst sich dann mit tief braunschwarzer Farbe (Jörgensen, J. pr. [2] **42**. 209).

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.CrO_4$, unlösl. in H_2O, zersetzt sich aber beim Kochen damit (Cleve).

$Cl.Cr.4NH_3.H_2O.SiFl_6$, leichter lösl. als das entsprechende Purpureosalz. Rhombische Tafeln (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 206).

Bromochromtetraminchlorid $Br.Cr.4NH_3.H_2O.Cl_2$ entsteht durch Eintragen wässeriger Lsg. des Bromides in viel konz. HCl.

$Br.Cr.4NH_3.H_2O.Br_2$ wird aus frisch gefälltem Chromhydroxyd, NH_4Br und NH_3 ganz analog dem Chlorosalz gewonnen.

$Br.Cr.4NH_3.H_2O.SO_4$ wird durch Fällen mit Alk. erhalten (Cleve l. c.).

Jodochromtetraminjodid $J.Cr.4NH_3.H_2O.J_2$, mikroskopische, rosenrothe Octaëder, aus frisch gefälltem Chromhydroxyd, NH_4J, NH_3 und Ausfällen mit Alk. (Cleve l. c.).

Pentaminreihe.

Roseochromchlorid $Cr.5NH_3.Cl_3.H_2O$. Man schüttelt zur Darstellung festes Chloropurpureochlorid mit 3 bis 4 Thln. Ag_2O und H_2O bei Ausschluss des Lichtes, filtr., neutralisirt die tiefrothe Lsg. des Hydrats mit HCl und überlässt freiwilliger Verdunstung (Christensen, J. pr. [2] 23. 26). Roseosalz entsteht auch direkt aus $CrCl_2$ (s. o.); durch Erwärmen schwach angesäuerter Lsgn. von Rhodo- und Erythrosalzen und durch Kochen wenig HNO_3-haltender Lsg. von Purpureosalz (Jörgensen, J. pr. [2] 24. 74). Orangefarbene Nadeln, in HCl schwerer lösl. als in H_2O, unlösl. in Alk., doch scheint es mit diesem Purpureosalz zu geben. Die Lsg. in H_2O zersetzt sich am Lichte, rasch beim Kochen unter Abscheidung von Chromhydroxyd. HCl verhindert diese Zersetzung, doch entsteht bei langem Kochen damit Purpureosalz (leichter als bei den Kobaltaminen). $AgNO_3$ fällt alles Cl. HNO_3, HBr, HFl, $PtCl_4$ in konz. Lsg., $HgCl_2$, Phosphormolybdänsäure, Ferro- und Ferricyankalium geben Niederschläge, H_2SiFl_6 nicht.

$Cr.5NH_3.Cl_3.3HgCl_2 + 2H_2O$, gelbrothe, feine Krystallnadeln, unlösl. in H_2O, in Säuren unter Zersetzung.

$Cr.5NH_3.Br_3 + H_2O$, gelbe, mikroskopische, sechsseitige Tafeln, gibt beim Kochen Bromopurpureosalz.

$Cr.5NH_3.Br_3.PtCl_4 + 2H_2O$, dunkelrothbrauner Niederschlag.

$Cr.5NH_3.J_3 + H_2O$, beständiger als Bromid.

$Cr.5NH_3.FeCy_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$,

$Cr.5NH_3.CoCy_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und

$Cr.5NH_3.CrCy_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallinische, mit einander isomorphe Niederschläge.

$(Cr.5NH_3)_2.(SO_4)_3 + 5H_2O$ entsteht durch Neutralisation des Hydrates und Fällen mit Alk. Scheidet sich anfangs ölig ab. Llösl. in H_2O, die Lsg. wird beim Erwärmen roth und scheidet Chromhydroxyd ab. Zersetzt sich auch trocken allmählich.

$[(Cr.5NH_3)_2.(SO_4)]_2.PtCl_6$, aus Chlorid, H_2PtCl_6 und sofortigem Zusatz von $MgSO_4$ als schwerlösl. Niederschlag, enthält nach Jörgensen (J. pr. [2] 29. 413) 2 Mol. H_2O.

$[(Cr.5NH_3)_2.(SO_4)]_2.PtBr_6$.

$Cr.5NH_3.(NO_3)_3 + H_2O$, llösl. in H_2O; und das saure Salz

$Cr.5NH_3.(NO_3)_3.H_2O.HNO_3$ wurde von Jörgensen (J. pr. [2] 44. 65) beschrieben.

$Cr.5NH_3.Br.CrO_4$, durch Alk. fällbar (Christensen, J. pr. [2] 23. 26) und

„**Basisches**“ **Salz $Cr.5NH_3.OH.S_2O_6 + 2H_2O$** wurde von Jörgensen (J. pr. [2] 25. 418) beschrieben. Letzteres entsteht durch Versetzen konz. Lsg. von Roseochrombromid mit verd. NH_3, $Na_2S_2O_6$ und Alk. als kryst. Niederschlag.

Chloropurpureochromverbindungen enthalten für 1 At. Cr ein nicht durch $AgNO_3$ fällbares Cl-Atom, eine NH_3-Gruppe nimmt wahrscheinlich eine exceptionelle Stellung ein. Sie entsprechen (auch in Krystallformen etc.) den Chlorotetraminsalzen, nur enthalten sie NH_3 an Stelle der chemisch gebundenen Elemente des H_2O jener.

Das **Chlorid** $Cr\begin{matrix}—Cl\\—NH_3Cl\\—NH_3.NH_3.NH_3.OH_3.Cl\end{matrix}$ (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 206) entsteht bei freiwilliger Oxydation einer Lsg. von Chromchlorür in NH_3 und NH_4Cl und Kochen des Reaktionsproduktes mit HCl. Man reduzirt Chromchlorid vorsichtig mit H und trägt 25 g in eine Lsg. von 90 g NH_4Cl in 500 ccm NH_3, bläst Luft ein und giesst in 4 Vol. starker HCl, kocht, extrahirt aus dem Niederschlag Salmiak mit HCl (1 : 1), löst in H_2SO_4-haltigem H_2O und fällt neuerdings mit HCl (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 105). Es genügt auch auf nassem Wege durch Zn und HCl reduzirtes Chromchlorid. Man reduzirt zunächst $K_2Cr_2O_7$ durch Weingeist und HCl, giesst vom ausgeschiedenen KCl ab und behandelt die etwa 60° warme Lsg. (50 ccm für je 12 g $K_2Cr_2O_7$) unter Luftabschluss mit konz. HCl und Zn in Stangen. Nachdem die Flüss. blau geworden, lässt man sie durch den Druck des H in eine Lsg. von 600 g NH_4Cl, 1 l NH_3 vom SG. 0,9 für je 50 g $K_2Cr_2O_7$ übersteigen. Nach raschem Durchsaugen von Luft versetzt man mit 2,5 Vol. konz. roher HCl und kocht kurze Zeit. Es scheidet sich fast reines Purpureochlorid ab, beim Abkühlen auch viel NH_4Cl. Auch eine kleine Quantität Luteosalz wird gebildet, bei Anwendung geringerer Mengen von NH_4Cl entsteht Tetraminsalz (Christensen, J. pr. [2] 23. 54). Entsteht auch in geringer Menge aus $CrCl_3$ neben Tetraminsalz (s. d.). Man fällt die schwerer lösl. Antheile des Rohproduktes nach Behandlung mit $(NH_4)_2SO_4$ durch H_2SiFl_6 oder $HgCl_2$ und verwandelt die Niederschläge durch Digestion mit HCl in Chlorid (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 105). Bildet sich beim Kochen von Roseo-, Rhodo-, Erythro-, Luteo- und Rhodososalzen mit HCl. Carmoisinrothe Kryst., wenn durch HCl gefällt, mikroskopische Octaëder. SG. 1,687 bei 15,5°. Löst sich in 154 H_2O von 16°. Die carmoisinrothe Lsg. zersetzt sich langsam am Lichte, beim Kochen entsteht Roseosalz und nur mehr die Hälfte kryst. beim Erkalten unverändert aus. NH_3 oder schneller NaOH gibt bei anhaltendem Kochen Chromhydroxyd. NaClO zersetzt völlig unter N-Entwickelung. Beim Erhitzen für sich gibt es unter Verbrennungserscheinungen Cr_2O_3, im H_2S-Strom (nach Smith und Keller, B. 23. 3375) Cr_2S_3. Durch $AgNO_3$ werden nur zwei Drittel des Cl als AgCl abgeschieden. Wässerige Lsgn. geben Nieder-

schläge mit HC (konz. HCl fällt fast absolut vollständig), HBr, HNO_3, H_2SiFl_6, KJ, H_2PtCl_6, $HgCl_2$, $Na_2S_2O_3$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, molybdän-, phosphormolybdän- und oxalsaurem Ammonium; keine mit Na_2HPO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $HAuCl_4$, K_3FeCy_6. Die folgenden Salze werden meist durch Fällung aus Chlorid erhalten. Man benutze frisch bereitete Lsg., filtrire und trockne (Waschen mit Alk.) rasch, da sich die Niederschläge in Berührung mit der Mutterlauge namentlich im Lichte leicht zersetzen.

$Cl.Cr.5NH_3.Cl_2 + 3HgCl_2$, rosafarbener, kryst. Niederschlag.

$Cl.Cr.5NH_3.Cl_2 + PtCl_4$, chamoisbraune, kryst. Fällung, äusserst unlösl. in H_2O.

$Cl.Cr.5NH_3.Br_2$, carmoisinrothes, glänzendes Krystallpulver. SG. 2,075 bei 13,8°.

$4Cl.Cr.5NH_3.Br_2 + 9HgBr_2$.

$Cl.Cr.5NH_3.J_2 + 2HgJ_2$.

$(Cl.Cr.5NH_3)_2.FeCy_6 + 4H_2O$ fällt auf Zusatz von Alk.

$(Cl.Cr.5NH_3).S_5$ aus Chlorid, Ammoniumpolysulfid und Alk. in musivgoldähnlichen Schuppen.

$Cl.Cr.5NH_3.S_2O_6$, lange Nadeln.

$Cl.Cr.5NH_3.SO_4 + 2H_2O$, lange Prismen.

$(Cl.Cr.5NH_3)_4.SO_4.(HSO_4)_6$, dicke Prismen.

$Cl.Cr.5NH_3.(NO_3)_2$, carmoisinrother, mikrokryst. Niederschlag. Octaëder. SG. 1,569 bei 17,2°, löst sich in 71 Thln. H_2O von 17,5° (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 105).

$Cl.Cr.5NH_3.SiFl_6$, rhombische Täfelchen mit fast denselben Winkeln wie das Tetraminsalz, isomorph mit dem analogen Co-Salz (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 218).

$Cl.Cr.5NH_3.CrO_4$, ziegelrother Niederschlag.

Bromopurpureochromverbindungen entstehen durch Uebersättigen und Kochen von Roseochromhydraten mit HBr. Auch durch Erhitzen von festem Roseobromid auf 100° (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 126 und 25. 83) und durch Kochen von normalen oder basischen Rhodo- und Erythrosalzen mit HBr (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 322).

$Br.Cr.5NH_3.Cl_2$, durch Lösen des Bromides in kaltem, mit etwas H_2SO_4 angesäuertem H_2O und Eintropfen in halbverd. HCl oder Schütteln des Bromides mit AgCl. Violettrothe, mikroskopische Octaëder. Leichter lösl. als Bromid, daher reaktionsfähiger. Gibt mit $AgNO_3$ in der Kälte nur AgCl. Mit H_2SiFl_6 entsteht eine nicht ganz vollständige Fällung. Auch $Na_2S_2O_6$, $K_2Cr_2O_7$, H_2PtCl_6, KJ, HgJ_2 geben Niederschläge.

$Br.Cr.5NH_3.Br_2$, Darstellung siehe oben. Man reinigt durch Auflösen in schwach mit H_2SO_4 angesäuertem H_2O und Eingiessen in HBr. Violettrothes Krystallpulver (Octaëder). Schwerer lösl., aber leichter zersetzlich als das Chlorochlorid. Die schwach angesäuerte oder erw. Lsg. geht leicht in Roseosalz über, so dass es sich nicht umkryst. lässt.

$Br.Cr.5NH_3.Br_2.PtBr_4$.

$Br.Cr.5NH_3.(NO_3)_2$, durch Eingiessen der Lsg. des Bromids in verd. HNO_3; violettrothe, mikroskopische Octaëder. Leichter lösl. als Bromid, weniger lösl. als Chlorid. Gibt mit $AgNO_3$ erst beim Kochen AgBr.

Br.Cr.5NH$_3$.CrO$_4$, ziegelbrauner Niederschlag (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 83).

Jodopurpureochromverbindungen. J.Cr.5NH$_3$.J$_2$ entsteht, wenn man Roseochromjodid anhaltend mit konz. HJ kocht (Christensen, J. pr. [2] 23. 38) oder besser reines Roseojodid auf 110° erh. (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 83).

J.Cr.5NH$_3$.Cl$_2$, man verreibt das Jodid mit halbverd. HCl und wäscht mit HCl und Alk.; blauviolettes Krystallpulver, in kaltem H_2O ziemlich leicht mit blauviolettrother Farbe lösl. Die Lsg. geht bei kurzem Stehen, namentlich im Lichte, in Roseosalz über. Die Lsg. wird fast vollständig gefällt durch HJ, HCl, HNO_3.

J.Cr.5NH$_3$.Cl$_2$.PtCl$_4$ fällt aus frisch bereiteter Chloridlsg. durch $PtCl_4$; leicht zersetzlich.

J.Cr.5NH$_3$.J$_2$, blauviolettes Krystallpulver, wlösl. in H_2O.

J.Cr.5NH$_3$.(NO$_3$)$_2$, viel weniger lösl. in H_2O als Chlorid.

Xanthochromverbindungen (Christensen, J. pr. [2] 24. 74) entstehen aus Roseosalzen, salpetrigsauren Alkalien und HNO_3; auch aus Purpureosalzen, aber unter intermediärer Bildung von Roseosalzen. Nach Jörgensen (J. pr. 29. 421) ist das Clorid unzersetzt lösl. in $(NH_4)_2S$, mit Harnstoff erw. gibt es N und Roseosalz.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.Cl$_2$ entsteht, wenn man 20 g Chloropurpureochromchlorid mit 300 g H_2O und 20 Tropfen HNO_3 rasch und unter zeitweiligen Zusatz von etwas HNO_3 zum Kochen erh. Die erkaltete Lsg. wird abgegossen und mit 40 bis 50 g $NaNO_2$ und 25 ccm HCl (12%) versetzt, die ausgeschiedenen Kryst. werden mit H_2O und Alk. gewaschen, in H_2O gelöst und wieder mit NH_4Cl gefällt. Man kann auch die oxydirte Lsg. von $CrCl_2$ in NH_4Cl und NH_3 unmittelbar zur Darstellung von Xanthosalzen verwenden (Jörgensen, J. pr. 25. 428). Die Lsg. zersetzt sich am Lichte oder beim Kochen rasch. Schwache Säuren scheiden HNO_2 ab. NaOH löst unter Bildung des Hydrates, beim Erhitzen entsteht NH_3 und Chromhydroxyd. Mit Ag_2O entsteht das Hydrat, welches Metallsalze fällt. Das Chlorid gibt Niederschläge mit NaCl, KBr, KJ, $Na_2S_2O_6$, KNO_3, $HgCl_2$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, H_2PtCl_6; keine mit H_2SiFl_6, K_3FeCy_6, K_4FeCy_6.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.Cl$_2$.2HgCl$_2$ zersetzt sich beim Stehen mit H_2O.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.Cl$_2$.PtCl$_4$, unlösl. in H_2O.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.Br$_2$, prismatische Kryställchen.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.J$_2$, mikrokryst. Octaëder.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.SO$_4$ + H$_2$O, ziemlich llösl. in H_2O, wlösl. in Alk.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.S$_2$O$_6$ + H$_2$O, unlösl. in H_2O.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.(NO$_3$)$_2$ kann auch direkt aus Roseochlorid, HNO_3 und KNO_2 erhalten werden, lösl. in 150 Thln. H_2O.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.CO$_3$ aus Chlorid, Ag_2CO_3 und Alk., krystallinisch.

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.CrO$_4$,

NO$_2$.Cr.5NH$_3$.Cr$_2$O$_7$, beide wlösl. in H_2O.

Rhodochromverbindungen (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 321, 398) werden analog Christensen's Verfahren zur Gewinnung von Purpureosalzen (s. d.) erhalten, wenn man für rasche Oxydation Sorge trägt

und Erwärmung mit konz. Säuren vermeidet. Man verwendet auf 60 g $K_2Cr_2O_7$ 500 g NH_4Cl in 750 ccm starkem NH_3 und schüttelt die ammoniakalische Chlorürlsg. in einem grossen, mit dem O-Gasometer verbundenen Kolben. Das abgeschiedene, normale Rhodochlorid wird mit verd. HCl (1 Vol. auf 2 Vol. H_2O) gewaschen und durch Lösen in H_2O und neuerliches Fällen mit HCl gereinigt.

Verwendet man statt des Chromchlorürs das Chrombromür, so erhält man durch Oxydation zunächst eine Abscheidung von blauem basischem Salz, welches durch HBr in normales rothes Rhodosalz verwandelt wird.

Rhodosalze lösen sich in NH_3 oder NaOH mit blauer Farbe, aus welcher Lsg. durch Alk. oder neutrale Salzlsgn. blaue, basische Salze abgeschieden werden. Diese werden durch Säuren wieder in normale Rhodosalze verwandelt. Durch längeres Stehen der alkalischen Lsg. werden diese carmoisinroth und geben dann durch Säuren Erythrosalze. Diese lösen sich nun in Alkalien ebenfalls mit carmoisinrother Farbe, aus welcher Lsg. durch Alk. oder neutrale Salzlsgn. carmoisinrothe basische Erythrosalze abgeschieden werden. Durch Erhitzen von Erythrobromid auf 100° entsteht wieder Rhodobromid. Jörgensen's Ansicht über die Konstitution und über den Grund der Isomerie der Rhodo- und Erythrochromverbindungen siehe J. pr. [2] 45. 279.

Normale Rhodosalze. $\mathbf{HO.(Cr_2.10NH_3).Cl_5.H_2O}$, MG. berechnet 469,5, gefunden 308 (Petersen, O. 10. 580); voluminöse, blau-carmoisinrothe, aus Nadeln bestehende Krystallmasse, verliert kein H_2O bei 100°, lösl. in etwa 40 Thln. H_2O, unlösl. in HCl, NH_4Cl und Alk. Gibt beim Kochen mit HCl-haltigem H_2O Roseosalz, mit verd. HCl Purpureosalz, $AgNO_3$ fällt alles Cl. Kann nach ganz kurzer Digestion mit Ag_2O wieder regenerirt werden. Gibt Niederschläge mit H_2PtCl_6, $HAuCl_4$, $SnCl_2$, $HgCl_2$, $(NH_4)_2Cr_2O_4$; vergl. auch Bromid.

$\mathbf{HO.(Cr_2.10NH_3).Cl_5.2AuCl_3.2H_2O}$, wlösl. in H_2O.

$\mathbf{[HO.(Cr_2.10NH_3).Cl_5]_2.3PtCl_4.4H_2O}$.

$\mathbf{HO.(Cr_2.10NH_3).Br_5.H_2O}$, MG. berechnet 692, gefunden 271 (!) (Petersen); voluminöses, schön rothes Krystallpulver, feine Nadeln, verliert sein H_2O bei 100°, wlösl. in H_2O zu violetter Lsg., die schon bei schwachem Erwärmen blauviolett wird und beim Kochen NH_3 und Chromhydroxyd gibt, auch bei langem Stehen selbst im Dunkeln. Mit HBr gekocht, gibt es Bromopurpureobromid. Die konz., frisch bereitete Lsg. wird gefällt durch HCl, HBr, HNO_3, KJ, H_2PtCl_6, H_2SiFl_6, K_2HgBr_4, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, $Na_2S_2O_6$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, nicht durch verd. H_2SO_4.

$\mathbf{[HO.(Cr_2.10NH_3).Br_5]_2.3PtBr_4.4H_2O}$.

$\mathbf{HO.Cr_2.10NH_3.J_5.H_2O}$. Durch Digestion von Chlorid mit HJ erhält man ein Produkt, das noch 1,3 At. Cl enthält. Man löst Cr in HJ, behandelt mit NH_4J und NH_3, oxydirt und fügt HJ zu. Violetter, kryst. Niederschlag, sehr wlösl. in H_2O, unlösl. in HJ. Gibt beim Kochen mit HJ Jodopurpureojodid.

$\mathbf{[HO.Cr_2.10NH_3]_2.5S_2O_6.2H_2O}$, blassgelber Niederschlag.

$\mathbf{[HO.Cr_2.10NH_3]_2.5SO_4.2H_2O}$, aus Chlorid und verd. H_2SO_4 und Waschen mit Alk.; quadratische Tafeln, wlösl. in H_2O, leichter in verd. H_2SO_4.

$HO.Cr_2.10NH_3.5NO_3$.

$HO.Cr_2.10NH_3.NO_3.2PtCl_6.4H_2O$.

Basische Salze. **$HO.Cr_2.10NH_3.OH.Br_4 + H_2O$** entsteht als erstes Produkt bei direkter Darstellung der normalen Salze (s. o.). Konstitution Jörgensen (J. pr. (2] 45. 274). Dunkelblaues, grobes Krystallpulver, gibt mit kalter, verd. HBr normales Salz, auch mit NH_4Br unter Entwickelung von NH_3, aber nicht, wenn viel NH_3 zugegen; wlösl. in H_2O.

$HO.Cr_2.10NH_3.OH.Cl_2J_2$ aus normalem Chlorid, NH_3 und KJ.

$HO.Cr_2.10NH_3.OH.2S_2O_6.H_2O$ aus normalem Chlorid, NH_3 und $Na_2S_2O_6$; ganz unlösl. in H_2O, zersetzt sich beim Aufbewahren unter Entwickelung von NH_3.

Erythrochromverbindungen (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 321 und 398; [2] 45. 274; vergl. Rhodoverbindungen). Man löst 5 g Rhodochlorid in 50 g H_2O und 35 ccm verd. NH_3 und versetzt nach halbstündigem Stehen die tief carmoisinroth gewordene Lsg. unter Abkühlung mit 4 bis 5 Vol. verd. HNO_3 (1 : 3) oder 1 bis 1,5 Vol. konz. HBr. Das ausfallende Salz wird anhaltend mit verd. HNO_3 oder HBr gewaschen, in H_2O gelöst und wieder mit Säure gefällt. Man operirt bei künstlichem Licht.

Normale Salze. **$(HO.Cr_2.10NH_3)_2.5PtCl_6 10H_2O$** aus Nitrat, H_2PtCl_6 und Alk.

$(HO.Cr_2.10NH_3)_2.Br_5.H_2O$, mikroskopische Nadeln. MG. berechnet 692, gefunden im Mittel 480 (Petersen). Verliert H_2O über H_2SO_4 und verwandelt sich bei 100° in Rhodobromid. Llösl. in H_2O. Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen. Mit verd. HBr entsteht Roseo-, mit konz. Bromopurpureochlorid. $AgNO_3$ fällt alles Br. Durch Ag_2O entsteht ein Hydrat, das für kurze Zeit beständig ist, aber rasch Ag reduzirt.

$HO.Cr_2.10NH_3.ClJ_4.H_2O$ aus Chlorid und HJ; etwas lösl. in H_2O und Alk.

$HO.Cr_2.10NH_3.5SO_4$ aus Bromid, H_2SO_4 und Alk.; blaucarmoisinrothe Nädelchen.

$HO.Cr_2.10NH_3.5NO_3.H_2O$, carminrothes Krystallpulver, zersetzlich, auch im Dunkeln, llösl. in H_2O, unlösl. in verd. HNO_3. Frisch bereitete Lsgn. geben Niederschläge mit: HCl (unvollständig), HBr, H_2SiFl_6, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, Na_2HgCl_4, $K_2Cr_2O_7$; keine mit: $HgCl_2$, $HAuCl_4$, $SnCl_2$, $Na_2S_2O_6$, $K_2Cr_2O_4$.

Basische Salze. **$HO.Cr_2.10NH_3.OH.Br_4.H_2O$** aus neutralen Salzen, verd. NH_3 und Alk.; violettrothe, stark glänzende Blätter, verliert H_2O über H_2SO_4, llösl. in H_2O, reagirt schwach alkalisch, gibt mit HBr neutrales Salz, aber nicht wie Rhodosalze mit NH_4Br.

$HO.Cr_2.10NH_3.OH.(S_2O_6)_2.2H_2O$. Man fügt zu roth gewordener Lsg. von Rhodobromid in NH_3 eine Lsg. von $Na_2S_2O_6$; grosse, dunkelviolette Nadeln, unlösl. in H_2O, llösl. bei Gegenwart von wenig HCl. Verwandelt sich bei langem Erhitzen auf 100° in violette Pseudomorphosen, aus deren Lsg. in konz. HCl beim Stehen Chlorotetraminchlorid sich abscheidet.

Rhodosochromverbindungen. Rhodosochromchlorid $(HO)_3(Cr_2.6NH_3).Cl_3.2H_2O = ClNH_3.\frac{HO}{NH_3}>\overset{IV}{Cr}-O-Cr<\frac{OH_2-Cl}{NH_3.NH_3.NH_3.NH_3Cl}$ (Jörgensen, J. pr. **45**. 260, 274). MG. berechnet 364,5, gefunden im Mittel 356 (Petersen, O. **10**. 583). Das zur Darstellung des Luteochromchlorids dienende Gemenge von $CrCl_2$, NH_4Cl und NH_3 bildet, wenn die Lsg. immer mit NH_4Cl ges. in gut verschlossenen Flaschen längere Zeit bei gewöhnlicher T. stehen bleibt, für je 80 g ursprünglich verwendetes $K_2Cr_2O_7$ nach vier Monaten 12 g, nach einem Jahr 34 bis 36 g und nach vier Jahren noch beträchtlichere Mengen des Salzes. Wahrscheinliche Bildungsgleichung: $2(Cr.6NH_3)Cl_3 + 5H_2O = (HO)_3(Cr_2.6NH_3)Cl_3.2H_2O + 3NH_4Cl + 3NH_3$. Der von den Kryst. des Salzes durchsetzte Salmiak wird nach Abgiessen der Reaktionsflüssigkeit durch wiederholtes Schütteln mit nicht zu viel salzsaurem H_2O weggelöst, das Rhodosochlorid mit verd. HCl (1 : 3) salmiak-, mit Alk. säurefrei gewaschen, zur vollständigen Reinigung nochmals in schwach HCl-haltigem H_2O gelöst, durch NH_4Cl gefällt und gewaschen wie oben. Mikroskopische, schief abgeschnittene, oft rhomboëdrische Prismen, rein karmoisinroth, durchsichtig. Verliert neben H_2SO_4 langsam 1 Mol. H_2O, zersetzt sich bei 100° und hinterlässt unter Verlust von 22% seines Gewichtes einen dunkelblaugrauen Rückstand. Bei 18° lösen 10,6 Thle. H_2O 1 Thl. Salz mit prachtvoller rother Farbe. Bei längerem Stehen in der Kälte, vollständig und rasch beim Kochen scheidet die Lsg. alles Cr als $Cr(OH)_3$ ab. Konz. HBr oder NH_4Br und NH_4J fällen Rhodosobromid und -jodid, verd. HNO_3 sehr vollständig das Nitrat, 0,5 bis 1 Vol. halbverd. HCl das unveränderte Chlorid fast vollständig, verd. H_2SO_4 und Alk. das saure Sulfat, Ammoniumsulfatlsg. (1 : 5) nach Rühren mit dem Glasstabe neutrales Sulfat aus der wässerigen Lsg.

Ferner bewirken vollständige oder annähernd vollständige Fällung: $Na_2S_2O_3$, H_2SiFl_6, H_2PtCl_6, $HgCl_2$, NH_4CNS, $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$, reichlichen Niederschlag: $HAuCl_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2P_2O_7$ (Ueberschuss löst wieder), Na_2HPO_4 nur nach Zusatz von wenig NH_3.

Bestimmend für die Auffassung der Konstitution ist die Bildung von Chlorotetraminchlorid beim Kochen von Rhodosochlorid mit halb verd. HCl in der durch die nachfolgende Gleichung geforderten Menge: $(HO)_3Cr_2.6NH_3.Cl_3.2H_2O + 5HCl = Cl.(Cr.4NH_3.OH_2).Cl_2 + CrCl_3 + 2NH_4Cl + 4H_2O$. Das nach Jörgensen's Konstitutionsformel zu erwartende zweite Spaltungsprodukt $\frac{HO}{ClNH_3.NH_3}>Cr.Cl$ tritt hier nur in Form seiner Zersetzungsprodukte auf.

$(HO)_3.(Cr_2.6NH_3)Cl_3.2AuCl_3.2H_2O$, rothbraune, bis 0,5 cm lange Nadeln.

$(HO)_3(Cr_2.6NH_3).Cl_3.PtCl_4.2H_2O$, mikroskopische Nadeln, röther als das nachfolgende Salz.

$2[(HO)_3(Cr_2.6NH_3)Cl_3].3PtCl_4.6H_2O$, mikroskopische, blassrothe Nadeln.

$(HO)_3(Cr_2.6NH_3)Br_3.2H_2O$ gleicht dem Chlorid.

$(HO)_3(Cr_2.6NH_3)J_3.2H_2O$, mikroskopische, karmoisinrothe Prismen.

$2[(HO)_3(Cr_2.6NH_3)SO_4.SO_4H].3H_2O$, glänzend kryst., karmoisinrother Niederschlag, durch H_2SO_4 und Alk. aus dem Chlorid gefällt.

$2[(HO)_3(Cr_2.6NH_3)].3SO_4.2H_2O$ aus dem vorhergehenden durch Waschen mit kaltem H_2O oder aus dem Chlorid durch Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$; glänzend kryst., karmoisinrother Niederschlag oder blass-karmoisinrothe Pseudomorphosen nach dem sauren Sulfate.

$2[(HO)_3(Cr_2.6NH_3)].3CrO_4.7H_2O$, rothbrauner, glänzender Niederschlag.

Rhodosochrompersulfid $[(HO)_3(Cr_2.6NH_3)]_2S_{11}.4H_2O$ wird aus dem Chlorid und stark rothgelbem Schwefelammonium als gelber, undeutlich kryst. Niederschlag gefällt. Mischt man vorerst die Lsg. des Chlorids mit viel gewöhnlichem und setzt dann gelbes Schwefelammonium tropfenweise zu, so entsteht das Persulfid als grobkryst., rothbraune bis zinnoberrothe Fällung.

$[(HO)_3(Cr_2.6NH_3)]_2.C_2O_4.4C_2O_4H$, kleine, glänzende, sehr scharf ausgebildete, kurze, schiefe, rhomboëdrische Prismen und Tafeln, karmoisinroth; verschieden von einem früher von Cleve (Bihaug Sv. Vetensk. Akad. Handl. 6. Nr. 4. 24) beschriebenen hochrothen, sauren Oxalate $(HO)_3(Cr_2.6NH_3).3C_2O_4H$, welches aus einem durch HCl entstandenen Zersetzungsprodukte des Chlorotetraminchromchlorids dargestellt worden war.

Luteochromverbindungen (Jörgensen, J. pr. [2] 29. 409; 30. 1) entstehen aus Lsgn. von $CrCl_2$ und NH_4Cl in NH_3 bei niederer T. und Ausschluss von Luft. Man reduzirt 80 g $K_2Cr_2O_7$ durch 100 g Alk. und 250 g höchst konz. HCl und weiterhin unter Luftabschluss durch Zn. Die blaue Lsg. wird in 700 g NH_4Cl und 750 ccm NH_3 (SG. 0,91) gedrückt und die vollgefüllte, mit Gasableitungsröhre für den entstehenden H versehene Flasche gut gekühlt. Nach 24 Stunden hat sich Salmiak und Luteosalz abgeschieden. Man extrahirt die Kryst. mit kaltem H_2O und fällt die Auszüge mit HNO_3. Ausbeute 40 g, doch können aus den Mutterlaugen noch 10 g durch Fällen mit Alk. etc. gewonnen werden. Entsteht auch in geringer Menge aus $Cr.Cl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_3 und J. Das Nitrat verträgt in Lsg. kurzes Kochen besser, wenn etwas HNO_3 zugegen. Konz. HNO_3 zersetzt es. NH_3 zersetzt es selbst beim Kochen nur langsam, auch NaOH wirkt auf Luteosalze schwieriger, als auf die übrigen Chromaminbasen. Wässerige Lsgn. des Nitrates geben Fällungen mit konz. HBr, HJ, H_2SiFl_6, H_2PtCl_6, $HAuCl_4$, $Na_2S_2O_6$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, KJ_3, $K_3Fe(CN)_6$. Das Chlorid gibt schon in der Kälte mit HCl Purpureosalz, das Bromid schwieriger, das Jodid mit HJ nicht. Aus Bromid und Ag_2O wird eine gelbe Lsg. von Luteochromhydrat erhalten, die stark alkalisch reagirt, CO_2 aus der Luft absorbirt und Metallsalze fällt. Durch Alk.-Ae. entsteht eine undeutlich kryst. Fällung.

Sämmtliche Luteosalze entsprechen — auch in Krystallform und H_2O-Gehalt — den Roseosalzen, nur enthalten sie statt chemisch gebundenem H_2O 1 Mol. NH_3.

$Cr.6NH_3.Cl_3.2H_2O$, am besten durch Zersetzung des $HgCl_2$-Doppelsalzes mit H_2S erhalten; grosse, gelbe Kryst., verwittert leicht, llösl. in H_2O, gibt mit konz. HCl schon in der Kälte Chloropurpureosalz.

$Cr.6NH_3.Cl_3.HgCl_2$ aus Nitrat, HCl und $HgCl_2$; wlösl. in HCl, unlösl. in Alk.

$Cr.6NH_3.Cl_3.3HgCl_2.2H_2O$ aus obigen und H_2O.

$(Cr.6NH_3.Cl_3)_2.PtCl_4.2H_2O$.
$(Cr.6NH_3.Cl_3)_2.2PtCl_4.5H_2O$.
$(Cr.6NH_3.Cl_3)_2.3PtCl_4.6H_2O$.
$Cr.6NH_3.Br_3$ aus Nitratlsg. und HBr; orangegelber, mikrokryst. Niederschlag.
$Cr.6NH_3.Br_3.PtCl_4.4H_2O$.
$(Cr.6NH_3.Br_3)_2.3PtBr_4.4H_2O$.
$Cr.6NH_3.J_3$ aus Nitrat und KJ; wlösl.
$Cr.6NH_3.J.SO_4$.
$Cr.6NH_3.Fe(CN_6)$; $Cr.6NH_3.Co(CN)_6$; $Cr.6NH_3.Cr(CN)_6$, gelbe Niederschläge.
$(Cr.6NH_3)_2.(SO_4)_3.5H_2O$ aus Hydrat (s. o.), H_2SO_4 und Alk.; grosse, gelbe Nadeln, llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Verliert über H_2SO_4 $4H_2O$.
$(Cr.6NH_3)_2.(SO_4)_2.Cl_2.PtCl_4$.
$Cr.6NH_3.(NO_3)_3$. Darstellung s. o. Kleine, quadratische Pyramiden, gibt mit 35 bis 40 Thln. H_2O eine orangegelbe Lsg.
Saures Nitrat. $Cr.6NH_3.(NO_3)_3.HNO_3$ (beschrieben: Jörgensen, J. pr. **44**. 65).
$Cr.6NH_3.SO_4.NO_3$ aus Nitrat und verd. H_2SO_4.
$Cr.6NH_3.NO_3.Cl_2.PtCl_4.H_2O$.
$Cr.6NH_3.PO_4.4H_2O$.
$Cr.6NH_3.NaP_2O_7.11\frac{1}{2}H_2O$, fast unlösl. in H_2O.

Ueber Kaliumamidochromat vergl. bei Cr und K; über Chromatammoniakverbindungen bei Cr und Zn, Cd, Cu, Ag und Hg.

Chrominitrat $Cr(NO_3)_3 + 9H_2O$ mit 19,02 Cr_2O_2, 40,50 N_2O_5 und 40,48 H_2O. Durch Kochen von überschüssigem Chromhydroxyd mit HNO_3 entstehen grüne Lsgn. von basischem Salz. Durch Zusatz von HNO_3 werden sie rasch blauviolett. Kryst. nur langsam und aus stark HNO_3-haltender Lsg. Purpurfarbene, schief-rhombische Prismen, lösl. in Alk., schmilzt bei 36,5°, gibt bei 100° erst eine grüne, zähe Masse von $Cr_2O_3.2N_2O_5.12H_2O$, dann eine spröde, braune, schwammige, die mit H_2O eine braune Lsg. von Chromnitrat und Chromat gibt (Ordway, Sill. Am. J. [2] 9. 30).

Basische Salze. $Cr(NO_3)_2OH$ und **$CrNO_3(OH)_2$**, grüne, amorphe Körper; vergl. Löwel, Ordway, Schiff (A. **124**. 170), Siewert (A. **126**. 99).

$Cr(NO_3)_2Cl$, durch Lösen von $Cr(OH)_2Cl$ in HNO_3 erhalten; grün, amorph. Gibt beim Erhitzen $Cr_2O_2Cl_2$ und HNO_3 (Schiff, A. **124**. 177).

$Cr(NO_3)Cl_2$, durch Auflösen von $CrCl_2(OH)$ in HNO_3 und Einengen: amorphe Blättchen, hygroskopisch lösl. in Alk. Gibt beim Erhitzen $NO_2Cl + CrO_2Cl_2$ (?) (Schiff, A. **124**. 177).

$Cr(NO_3)SO_4$ als braunes und als grünes amorphes Salz durch Auflösen von basischem Sulfat in HNO_3 erhalten. $BaCl_2$ fällt erst beim Kochen (Schiff, A. **124**. 174).

Chrom und Phosphor.

Chromphosphid, Phosphorchrom CrP mit 62,68 Cr und 37,32 P, wird durch Reduktion von Chromphosphat im Kohletiegel (Berzelius) erhalten. Man erh. $CrCl_3$ im PH_3-Strom (Rose, P. A. 24. 333) oder $K_2Cr_2O_7$ im P-Dampf. Letztere Reaktion wird in einem einseitig geschlossenen, schwer schmelzbaren Glasrohre ausgeführt, sie erfolgt unter Feuererscheinung (Martius, A. **109**. 83). Graues Pulver, im Sefström'schen Ofen zu spröden, harten, eisengrauen, metallähnlichen Kugeln schmelzbar. Verbrennt in O, auch in Cl. Gibt mit KOH (erst beim Glühen) H, nicht PH_3 (Martius). Unlösl. in H_2O und Säuren.

Chromihypophosphit $Cr_2O(H_2PO_2)_4 + 4H_2O$, dunkelgrün, amorph, verliert bei 100° mehr als 3 Mol. H_2O und ist dann unlösl. in H_2O (Wurtz, A. ch. [3] **16**. 196).

Chromiphosphit (vergl. Rose, P. A. 9. 40).

Chromophosphat $Cr_3(PO_4)_2 + H_2O$, blauer, gelatinöser Niederschlag, llösl. in Säuren (Moissan, A. ch. [5] **25**. 415).

Chromiorthophosphat: Violettes $CrPO_4 + 6H_2O$ aus Na_2HPO und Ueberschuss von Chromalaun; voluminöser, beim Stehen kryst. werdender Niederschlag, verliert bei 100° $3^1/_2H_2O$ und wird grün (Rammelsberg, P. A. **68**. 383). Wird auch grün durch konz. H_2SO_4, PCl_3 (Étard, C. r. **84**. 1091). Sehr wlösl. in heissem H_2O, daher zur quantitativen Abscheidung von Cr empfohlen (Carnot, C. r. **94**. 1313; vergl. auch Bloxam, Ch. N. **52**. 194).

Grünes Orthophosphat $CrPO_4 + 3H_2O$ wird mit Ueberschuss von Na_2HPO_4 (Rammelsberg, P. A. **68**. 383) erhalten; unlösl. in Essig-, aber lösl. in verd. Mineralsäuren, auch in Alkalien. Die alkalische Lsg. gibt beim Kochen eine Fällung (Dowling und Plunkett, Chem. J. **1858**. 220; vergl. Kämmerer, Fr. **12**. 375). Bloxam (Ch. N. **52**. 194) findet $2^1/_2H_2O$.

Saures Chromiorthophosphat $CrH_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, asymmetrische Kryst. (gem. Haushofer, Z. f. Kryst. **7**. 263).

Chromipyrophosphat $Cr_4(P_2O_7)_3$, Niederschlag (Schwarzenberg, A. **65**. 149). Die Fällung aus Chromisalz löst sich im Ueberschuss von $K_4P_2O_7$. Diese Lsg. wird durch Schwefelammonium nicht verändert (Persoz, A. **65**. 170).

Natriumchromipyrophosphat $NaCrP_2O_7$ wird durch Schmelzen von $Na.NH_4HPO_4$ mit Cr_2O_3 erhalten (Wallroth, B. **16**. 3059).

Chromimetaphosphat $Cr(PO_3)_3$, durch Auflösen von Hydroxyd in überschüssiger Phosphorsäure, Verdampfen und Erhitzen auf 316°; schön grün, unlösl. in H_2O und Säuren (Madrell, Mem. chem. Soc. **3**. 273). Durch Schmelzen von Cr_2O_3 mit HPO_3 in orthorhombischen, durchsichtigen Kryst. (Hautefeuille und Margottet, C. r. **96**. 849). Durch Erhitzen von Sulfat mit HPO_3; grün vom SG. 2,974 (Johnson, B. **22**. 978). Chromiphosphate werden als Pigmente benutzt.

Arnaudon's Grün, durch Erhitzen von 128 Thln. Na_2HPO_4 (manchmal auch mit Arseniat) und 149 Thln. $K_2Cr_2O_7$ auf 170 bis 180° und

Auswaschen mit H_2O. Auch bei künstlichem Lichte grün. widersteht Säuren und Alkalien (Rép. chim. appl. **1**. 201).

Plessy's Grün, durch Kochen einer Lsg. von Knochenerde in HCl mit $K_2Cr_2O_7$ und Zucker (D. **167**. 397; vergl. Köthe, D. **214**. 59).

Chrom und Arsen.

Chromiarsenit $CrAsO_3$, durch längeres Kochen der anfangs klaren, grünen Lsg. von CrO_3 und As_2O_3 erhalten; dunkelgrünes Pulver (Neville, Ch. N. **34**. 220). Violette Chromisalzlsg. wird durch H_3AsO_4 oder Arseniat grün (Étard, vergl. S. 547).

Chromipyroarseniat $Cr_4(As_2O_7)_3$, durch Schmelzen von $NaAsO_3$ oder $KAsO_3$ mit wenig Cr_2O_3 erhalten; grüne Prismen, unlösl. in verd. Säuren (Lefèvre, C. r. **111**. 36).

Kaliumchromarseniat $K_3Cr_2(AsO_4)_3$, durch Schmelzen von $KAsO_3$ mit mehr als 7% Cr_2O_3 erhalten; transparente, grüne Prismen.

Natriumchromarseniat $Na_3Cr_2(AsO_4)_3$ analog dem vorigen (Lefèvre).

$\mathbf{3As_2O_5.4K_2O.3Cr_2O_3.10H_2O}$. Man mischt Lsgn. von K_2CrO_4 und As_2O_3, wäscht die entstehende, grüne Gallerte mit H_2O und trocknet bei 100° (Schweizer, J. pr. **39**. 267).

Chromisulfarsenit, schmutziggelbe Fällung, schmilzt unter Abgabe von As_2O_3, einen As-, S- und Cr-haltenden Rückstand hinterlassend.

Das **Sulfarseniat** ist eine schmutziggelbe Fällung (Berzelius).

Chrom und Kohlenstoff.

Chromkarbid scheint bei Reduktion von Cr_2O_3 dnrch C neben Cr zu entstehen (Deville). Von Deville und Debray (A. ch. [3] 56. 408) gelegentlich der Reduktion von Cr-haltendem Rutheniumhydroxyd im Kohletiegel erhalten. Glänzende Kryst. Gautier und Hallopeau (C. r. **108**. 111) erhielten durch Glühen von Cr in CS_2-Dampf Cr_2S_3 neben in Königswasser unlösl. Chromkohlenstoff.

Chromokarbonat $CrCO_3$, grauer, amorpher Niederschlag, wlösl. in CO_2-haltendem H_2O, gibt beim Glühen Cr_2O_3 und CO (Moissan, A. ch. [5] **25**. 414).

Chromoacetat vergl. bei $CrCl_2$; **Chromooxalat** $Cr(C_2O_4)H_2O$ ist ein kryst. Pulver, Moissan).

Chromikarbonate, aus Chromisalzen und Na_2CO_3 erhaltene Niederschläge:

$\mathbf{4Cr_2O_3.CO_2.H_2O}$ (Berzelius, Lehrb.).

$\mathbf{2Cr_2O_3.CO_2.6H_2O}$ (Langlois, A. ch. [3] 48. 502).

$\mathbf{Cr_2O_3.CO_2.4H_2O}$ (Lefort, C. r. **27**. 269; Wallace, Chem. Gaz. 1858. 410).

$\mathbf{Cr_2O_3.2CO_2}$ (Parkmann, Sill. Am. J. [2] **34**. 321).

Chromikarbonat löst sich, wenn frisch gefällt, im Ueberschuss von K_2CO_3 etwas auf, auch in $KHCO_3$. Beim Abkühlen scheidet sich

ein Doppelsalz ab (Berlin, siehe Gmelin-Kraut, VI. Aufl. II. 2. 346), in überschüssigem Borax lösl. (vergl. Hebberling, Ch. C. **1870**. 122).

Chromicyanid $Cr(CN)_3$, blaugrüner Niederschlag. Kann im H-Strom ohne Zersetzung bis zum Rothglühen erh. werden. Llösl. in Säuren, lösl. im Ueberschuss von $CrCl_3$, auch allmählich in KCN unter Bildung von $K_3Cr(CN)_6$ (Berzelius, Jahresber. **25**. 307).

[**Chromoxycyanid**? Rawson (Ch. N. **59**. 184; B. **1889**); **Chromiferrocyanid**, Stridsberg (J. **1864**. 304); vergl. Kaiser (A. Suppl. 3. 163).]

Chromicyankalium $K_3Cr(CN)_6$. Zur Darstellung werden 50 g $K_2Cr_2O_7$ mit 50 ccm Alk. und 200 ccm konz. HCl reduzirt, auf dem Wasserbade abgedampft, mit NH_3 gefällt, das feuchte Hydroxyd wird gewaschen, in Essigsäure gelöst, die Lsg. abgedampft, auf 250 ccm verd. und allmählich in eine kochende Lsg. von 200 g KCN (von 98%) in 600 g H_2O gegossen, filtr., und in einem Kolben auf etwa 600 bis 700 ccm verdampft. Nach 12 Stunden scheidet sich eine grosskryst. Masse ab, die in 4 Thln. kochendem H_2O gelöst und stark gekocht wird. Man filtr. im Warmwassertrichter von ausgeschiedenem Chromhydroxyd und lässt kryst. Die Mutterlauge gibt beim Kochen nochmals Hydroxyd und Kryst. Ausbeute 45 g (Christensen, J. pr. [2] **31**. 165). Man digerirt Chromoacetat (vergl. S. 537) mit KCN-Lsg., löst nach 8 Tagen in H_2O, filtr. und reinigt durch Kryst. (Moissan, C. r. **93**. 1079, welcher das Salz als $K_4Cr(CN)_6$ beschrieb, vergl. Christensen l. c.). Von Kaiser (A. Suppl. 3. 163) erhalten durch Digestion von Chromalaun mit reinem KCN. Hellgelbe, monokline Kryst., isomorph mit $K_3Fe(CN)_6$ (Kopp, Kaiser l. c.), lösl. in 3,24 Thln. H_2O (Kaiser), 3,23 (Moissan), unlösl. in absolutem Alk. Die wässerige Lsg. lässt sich ohne Zersetzung, auch mit Alkalien, kochen (Kaiser). Sie ist inaktiv gegen polarisirtes Licht und zeigt mehrere Absorptionsstreifen (Moissan). Es schmeckt ähnlich $K_4Fe(CN)_6$ und scheint nicht giftig zu sein. Bei der Elektrolyse entsteht Chromicyanid, H und KOH. Verd. H_2SO_4 entwickelt HCN, konz. CO (Moissan). Beim Glühen bleibt ein Cr-, N-, C-haltender unlösl. Körper (Kaiser). Durch Weinsäure und Eindunsten entsteht ein amorpher Körper (Kaiser). Färbungen der durch Metallsalze erhaltenen Niederschläge: Mn, Cd weiss, Zn gelbweiss, Co fleischfarben, Ni blaugrün, FeO roth, Cu blau, Ag gelb (Kaiser, Moissan). Elektrisches Leitungsvermögen: Walden (Z. f. phys. Ch. **2**. 49).

Chromicyanammonium $(NH_4)_3Cr(CN)_6$ aus Pb-Salz und NH_3 erhalten; zersetzlich (Kaiser).

Chromicyankupfer $Cu_3[Cr(CN)_6]_2$ wird durch H_2S oder SO_2 in eine rothe Verbindung umgewandelt (Kaiser).

Chromicyansilber $Ag_3Cr(CN)_6$, unveränderlich am Licht, nur lösl. in KCN (Kaiser).

Chromicyaneisen $Fe_3[Cr(CN)_6]_2 + 20H_2O$, rother Niederschlag (Kaiser), ockerartig (Moissan), gibt mit NaOH geschüttelt eine schönrothe Lsg. (Kaiser).

Chromocyankalium $K_4Cr(CN)_6$. Man digerirt feuchtes Chromoacetat (vergl. bei $CrCl_2$) mit KCN-Lsg. (1 : 4) unter Kühlung und vollständigem Luftabschluss und trägt noch festes KCN ein. Es scheidet sich

als dunkelblauer, kryst. Niederschlag ab. Die Mutterlauge gibt beim Abdampfen an der Luft Chromicyankalium (Christensen, J. pr. [2] 31. 170; vergl. Descamps, A. ch. [5] 24. 178). Blaue Kryst., unlösl. in Alk., Petroleum, Chloroform etc. Gibt mit H_2O eine rothe Lsg., die durch $BaCl_2$ und $ZnCl_2$ röthlich, durch Pb-Salze gelb, durch $HgCl_2$ blaugrün, durch $FeSO_4$ roth gefällt wird. Die Salze sind höchst unbeständig. Durch Einleiten von NO und Zusatz von Alk. werden gelborangefarbene Kryst. (Nitroprussidverbindungen?) erhalten (Descamps l. c.).

Chromisulfocyanat $Cr(CNS)_3$ wird durch Auflösen von frischgefälltem Chromhydroxyd in HCNS und Verdunsten als grauer, amorpher Körper erhalten. Löst sich in H_2O mit grünvioletter Farbe, die Lsg. wird beim Erwärmen sofort intensiv grün. Beim Erhitzen bleibt Cr_2O_3 zurück (Clasen, J. pr. 96. 351).

$K_3Cr, (CNS)_6 + 4H_2O$. Durch Vermischen der mässig konz. Lsgn. von 6 Thln. KSCN und 5 Thln. Chromalaun, zweistündiges Kochen, Fällung des K_2SO_4 mit Alk. und Umkrystallisiren aus Weingeist. Dunkle, fast schwarze Kryst., im durchfallenden Licht rubinroth, beim Erhitzen dunkler werdend. Bei 110° entweicht das H_2O. Löst sich in 0,72 H_2O oder 0,94 Weingeist. Die wässerige Lsg. ist roth, nach dem Kochen grün, wird aber in der Kälte alsbald wieder roth. Wird in der Kälte nicht zersetzt durch verd. HCl oder NaOH (Rösler, A. 141. 185). SG. 1,7107 bei 16° (Clarke, J. 1877. 43).

$Na_3Cr(CNS)_6 + 7H_2O$ aus Chromisulfat und NaCNS (vergl. Rösler); dünne Blättchen.

$Ba_3Cr_2(CNS)_{12} + 16H_2O$ aus Chromichlorid und $Ba(CNS)_2$.

$Ag_3Cr(CNS)_6$, braunrother, sehr voluminöser Niederschlag, unlösl. in NH_3, in HNO_3, aber lösl. in KCN.

$Pb_3Cr_2(CNS)_{12} + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$, rosarother Niederschlag, welcher durch Waschen mit kaltem H_2O übergeführt wird in

$Pb_2Cr_2(CNS)_{10} + 4Pb(OH)_2 + 5H_2O$; orangegelb, gibt beim Kochen mit H_2O Bleichromit und Rhodanblei (Rösler).

Chromammoniumsulfocyanate von Morland (Soc. Q. J. 13. 352) und Reinecke (A. 126. 113) siehe Diaminchromrhodanidreihe S. 553.

Chrom und Wismuth.

Wismuthchromate. **$Bi_2O_3.2CrO_3$** wird aus Nitrat und $K_2Cr_2O_7$ erhalten; orangerother, kryst. werdender Niederschlag. Gibt beim Kochen mit H_2O:

$3Bi_2O_3.2CrO_3$ (Löwe, J. pr. 67. 288, 463). Bei Gegenwart von mehr oder weniger Alkali oder Säure erhielt Muir (Soc. 1876. 144; 1877. 24, 645) ausser diesem Salz noch: **$Bi_3O_3.CrO_3$**; **$Bi_2O_3.4CrO_3.H_2O$**; **$Bi_2O_3.2CrO_3.H_2O$**; **$3Bi_2O_3.7CrO_3$**; **$5Bi_2O_3.11CrO_3$**; gelbe oder rothe, unlösl., theilweise kryst. Körper.

Chrom und Zinn.

Vergl. auch bei Cr_2O_3 S. 531.

$SnCr_2S_4$ vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$ S. 576.

Ueber Sn-haltige Chrompigmente, welche in der Porzellanmalerei zu rothen und lila Tönen verwendet werden (Pinkcolour, Pinkfarbe), siehe Leykauf (J. pr. **19**. 127), Malagutti (A. ch. **61**. 433) und Petrick (D. **284**. 93).

Chrom und Kalium.

Kaliumtetrachromat $K_2Cr_4O_{13}$. Man löst $K_2Cr_2O_7$ in warmer HNO_3 vom SG. 1,41 und lässt erkalten. Braunrothe Krusten aus rhombischen Täfelchen, SG. 2,649 bei 11°, S. 215°, nicht zerfliesslich, wird durch H_2O zersetzt (Jäger und Krüss, B. **22**. 2028; vergl. Siewert, Z. f. ges. Naturw. **19**. 15 und Schwarz, D. **186**. 31). Identisch mit Darmstädter's (B. **4**. 117) Kaliumnitrochromat (Wyruboff, Bl. [2] **35**. 162).

Kaliumtrichromat $K_2Cr_3O_{10}$ wird aus Dichromat und HNO_3 vom SG. 1,19 erhalten. Man lässt zunächst KNO_3 auskryst. und giesst dann ab (Jäger und Krüss, B. **22**. 2028; vergl. Siewert l. c.; Wyruboff, Bl. [2] **35**. 162; Bothe, J. pr. **46**. 184). Auch aus Dichromat und Chromsäure (Hauer, A. W. **39**. 439), am besten aus heisser, konz. Lsg. (Jäger und Krüss). Tiefrothe, monokline Prismen. Gemessen (Naumann, siehe Bothe, auch Wyruboff), SG. 2,676 (Schröder, A. **174**. 249); 2,648. Llösl. in H_2O. Zersetzt sich beim Umkryst., schmilzt bei 250° (Jäger und Krüss), bei 145 bis 150° (Siewert).

Kaliumdichromat.

Rothes, auch saures chromsaures Kali, Kaliumpyrochromat.

$K_2Cr_2O_2$; MG. 293,78 [1]; 100 Thle. enthalten 32,00 K_2O, 68,00 CrO_3.

Darstellung. Sehr fein gepulverter Chromeisenstein wird nach dem ältesten Verfahren mit KNO_3 geschmolzen, um ein Chromat zu erzeugen, jetzt benutzt man zur Oxydation den O der Luft bei Gegenwart von Basen (Stromeyer, Rusegger's Reisen **4**. 578). Man mischt 100 Chromit (von 35% Cr_2O_3) mit 90 $CaCO_3$ oder 50 CaO in rotirendem Fasse und erh. durch 9 bis 10 Stunden in 50 mm hoher Schicht im Flammofen. Man behandelt mit H_2O und H_2SO_4 und verwendet die Lsg. von $CaCr_2O_7$ zur weiteren Darstellung von Chromaten (Jacquelin, D. **106**. 405; **107**. 134; **131**. 136). — Man mischt 700 CaO,

---

[1] Minimum.

225 K_2CO_3, 450 Chromit und röstet etwa 4 Stunden. Die Schmelze gibt mit H_2O und K_2SO_4 eine Lsg. von K_2CrO_4, die durch H_2SO_4 in $K_2Cr_2O_7$ verwandelt wird. Letzteres wird durch Kryst. gereinigt, das gebildete K_2SO_4 kehrt in den Prozess zurück (Atcherley, Hofmann's Bericht über die chem. Ind. **1.** 725). Der Zusatz von H_2SO_4 zu K_2CrO_4 muss so geregelt werden, dass nur K_2SO_4, nicht $KHSO_4$ entsteht (vergl. Walberg, Muspratt, IV. Aufl. **2.** 657). Ueber Verwandlung von Chromat in Dichromat durch CO_2 unter Druck vergl. Pontius (D. **1883.** 435). — Man calcinirt 6 Thle. Chromit (44%), 3 Thle. Soda und 3 Thle. Kreide im Flammofen, laugt systematisch aus und dampft zur Kryst. ein. Das gewonnene $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ kann durch H_2SO_4 in Dichromat verwandelt werden, aus welchem man durch Abkühlen auf 0° fast alles Na_2SO_4 entfernen kann (Walberg l. c.). — Tilghmann (B. **10.** 220) mischt Chromit mit $Ca(OH)_2$ und KCl oder NaCl und erh. unter Ueberleiten von Dampf bis zu Weissglut; Gorman (W. J. **1886.** 347) erh. ein ähnliches Gemisch im überhitzten Dampf auf 550 bis 850° und gewinnt freiwerdende HCl. — Putter und Higgins (**1883.** D. P.) glühen mit Kalk und Na_2SO_4 und verdampfen die mit HCl versetzte Lauge nach Entfernung von Na_2SO_4 und NaCl im Vacuum. — Nach Putt (**1884.** E. P.) kann den Auslaugungsrückständen der gewöhnlichen Verfahren noch CrO_3 durch Extraktion mit K_2CO_3 unter Einleiten von CO_2 entzogen werden. — Wird Chromeisenstein mit einer zur Bildung von Chromat hinreichenden Menge von CaO und ⅓ Aeq. $CaCl_2$ zu Ziegeln geformt und calcinirt, so erfolgt nachher die Oxydation auch bei gewöhnlicher T. Sie ist gewöhnlich nach einem Monat beendet, wonach bei systematischer Auslaugung erst $CaCl_2$, dann $CaCrO_4$ sich löst. Letzteres wird durch K_2SO_4 in K-Salz verwandelt (Manignon, Vatel, Bl. [3] **5.** 371). (Ueber technische Aufschliessung etc. vergl. noch Carvill, W. J. **1873.** 404; Chrystal, W. J. **1886.** 347; Römer, W. J. **1883.** 435; Ward, D. **177.** 239; Swindells, D. **122.** 239; Rowell, B. **1887.** 27; Drummond auch Gorman, B. **11.** 1387; Segall, B. **1890.** c. 216.) — Noch sei erwähnt Booth's Anreicherung des Chromerzes durch reduzirendes Rösten und Extraktion von Fe als $FeSO_4$ (D. **131.** 137); das Verfahren von Thomas (**1884.** E. P.) durch Reduktion des Fe und Cr im Hochofen mit Ueberschuss von C und heissem Wind und darauf folgende Behandlung in der Bessemerbirne mit basischem Futter. — Technische Wichtigkeit hat auch die Regenerirung des bei Oxydationen vielfach als Nebenprodukt abfallenden Chromalauns oder Chromchlorids. Man digerirt mit Magnesit, gewinnt durch Abdampfen der Lauge $MgSO_4$ und $MgK_2(SO_4)_2$, während das gefällte Hydroxyd mit Kalk geglüht wird (Filzinger, D. **231.** 93). Man digerirt Chromhydroxyd mit KOH und MnO_2 (Donath, D. **248.** 72). Heintzemann (**1878.** D. P.) verwendet Weldonschlamm.

Eigenschaften. Grosse, morgenrothe, vierseitige Tafeln oder Säulen. Triklin gem. (Schabus, A. B. **1850.** 369; Wyrouboff, Bl. soc. min. **1880**; optische Eigenschaften: Beer, P. A. **82.** 429). Luftbeständig, verknistert beim Erhitzen lange vor Rothglut, schmilzt dann zu rother Flüss., die beim Erkalten gleiche Kryst. wie aus wässeriger Lsg. gibt. Bei weiterem Erkalten zerfallen jedoch diese Kryst. zu Pulver (Mitscherlich, P. A. **28.** 120). Bei Weissglut entsteht kryst. Cr_2O_3, O und K_2CrO_4.

SG. 2,603 (Karsten); 2,692 bei 3,9° (Schabus); 2,721 (Playfair und Joule); 2,721 (Schiff); 2,702, geschmolzen 2,751 und nachher zerfallen 2,677 (Schröder, B. **11**. 2017). Spez. Wärme 0,1894 (Regnault); 0,186 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). Lösungswärme ($40 H_2O$) bei 11,6° = —17020 cal. (Berthelot, C. r. **96**. 399, 536); ($825 H_2O$) = —17169 (Feyerabend, Chem. Ind. **1878**. 56); ($400 H_2O$) = —16700 (Thomsen, J. pr. [2] **17**. 175); 17080 (Graham); 17060 cal. (Morges).

100 Thle. H_2O lösen bei:

0	10°	20°	30°	40°	50°	60°	
4,6	7,4	12,4	18,4	25,9	35,0	45,0	
4,97	8,5	13,1	—	29,1	—	50,5	

70°	80°	90°	100°	
56,7	68,6	81,1	94,1	(Alluard, C. r. **59**. 500)
—	73,0	—	102,0	(Kremers, P. A. **92**. 497).

SG. einer Lsg., enthaltend 5,731% $K_2Cr_2O_7$ = 1,0405, einer solchen mit 11,583% = 1,0847 bei 19,5° (Kremers, P. A. **96**. 63). Ges. Lsg. kocht bei 104° (Kremers), 103,4° bei 718 mm (Alluard) und gibt bei —1° ein Kryohydrat (Guthrie, Phil. Mag. [4] **49**. 18). Die Lsg. schmeckt bitter und metallisch und röthet Lackmus (Thomson).

Nach Rüdorff (B. **21**. 3044) diffundiren $K_2Cr_2O_7$ und $Na_2Cr_2O_7$ ebenso wie K_2CrO_7 unzersetzt durch Membranen, sind also auch in Lsg. als Dichromate anzunehmen.

H_2SO_4 scheidet nur dann CrO_3 ab, wenn wenig H_2O zugegen ist (vergl. Traube, A. **66**. 166; Schwarz, D. **186**. 31). Durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entsteht O und Chromalaun (Balmain, Phil. Mag. J. **21**. 42). Wird durch Reduktionsmittel ziemlich leicht angegriffen. H_2S gibt S und Cr_2O_3; SO_2 gibt Sulfat und Dithionat (Berthier). P reduzirt im Sonnenlicht oder in der Wärme (Kopp, Ch. N. **9**. 278), Mg reduzirt langsam (Kern, Ch. N. **33**. 236). PCl_3 im zugeschmolzenen Rohr bei 166° bewirkt unvollständige Umsetzung zu Kaliumchlorochromat, $POCl_3$, Chromchromat und KCl (Michaelis, J. pr. [2] **4**. 452).

Kaliumchromat.

Gelbes, chromsaures Kali.

K_2CrO_4; MG. 193,90[1]); 100 Thle. enthalten 48,49 K_2O, 51,51 CrO_3.

Darstellung. Man neutralisirt $K_2Cr_2O_7$ mit K_2CO_3 und bringt zur Kryst. Man vermeide Gegenwart von K_2SO_4, da dieses durch Kryst. nicht zu entfernen. — Auch durch Schmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit KNO_3 (Kletzinsky, W. J. **1866**. 209). — Aus $K_2Cr_2O_7$ und NH_4Cl entsteht es neben NH_3 und KCl (Étard, C. r. **85**. 443). — Aus $K_2Cr_2O_7$ und Na_2HPO_4 erhält man neutrales Chromat und primäres Phosphat (Berthelot, C. r. **100**. 209).

---

[1]) Minimum.

Eigenschaften. Citronengelbe, rhombische Kryst., isomorph mit K_2SO_4 (gemessen, Mitscherlich, P. A. 18. 168; Brooke, Phil. An. 22. 120). Aus Na_2CO_3-haltender Lauge kryst. manchmal hexagonale Tafeln (Sénarmont). Ueber optische Eigenschaften vergl. Sénarmont (A. ch. [3] 33. 413), Grailich und Lang (A. W. 27. 21), Topsoë und Christiansen (P. A. Ergänz. 6. 499). SG. 2,612 (Thomson), 2,705 (Kopp, A. Suppl. 3. 293), 2,721 (Schröder, A. 172. 279), 2,711 bis 2,733 bei 3,9° (Playfair und Joule), 2,691 (Schiff), 2,6651 bei 0°, 2,6603 bei 20°, 2,6311 bei 100° (Spring, B. 1882. 1940, auch bei anderen Tn.). Spez. Wärme 0,1851 (Regnault), 0,189 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). Luftbeständig, färbt sich beim Erhitzen morgenroth, verknistert und schmilzt bei Glühhitze, dabei grünlichleuchtend (Berzelius). Lösungswärme ($543H_2O$) —5254 cal. (Morges, C. r. 86. 1443), —5100 (Graham).

100 Thle. H_2O lösen nach Alluard (C. r. 59. 500) bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
58,90	60,92	62,94	64,96	66,98	69,00	71,02 Thle.

70°	80°	90°	100°
73,04	75,06	77,06	79,10 Thle.

100 Thle. H_2O lösen nach Nordenskjöld und Lindström (P. A. 136. 314) bei:

0°	10°	27,37°	42,1°	63,6°	93,6°	106,1°
61,5	62,1	66,3	70,3	74,9	79,7	81,8 Thle.

SG. der Lsgn. nach Schiff (A. 110. 74, vergl. auch die Tabelle von Kremers, P. A. 96. 63) bei 19,5°:

SG.	% K_2CrO_4	SG.	% K_2CrO_4	SG.	% K_2CrO_4	SG.	% K_2CrO_4
1,0080	1	1,0925	11	1,1864	21	1,2921	31
1,0161	2	1,1014	12	1,1964	22	1,3035	32
1,0243	3	1,1104	13	1,2066	23	1,3151	33
1,0325	4	1,1195	14	1,2169	24	1,3268	34
1,0408	5	1,1287	15	1,2274	25	1,3386	35
1,0492	6	1,1380	16	1,2379	26	1,3505	36
1,0576	7	1,1474	17	1,2485	27	1,3625	37
1,0663	8	1,1570	18	1,2592	28	1,3746	38
1,0750	9	1,1667	19	1,2700	29	1,3868	39
1,0837	10	1,1765	20	1,2808	30	1,3991	40

Die Lsg. reagirt alkalisch, schmeckt bitter, kühlend und metallisch. Ges. Lsg. siedet bei 104,2° bei 718 mm (Alluard l. c.) und gefriert bei —12,5° (Rüdorff), bei —11° entsteht ein Kryohydrat mit etwa 19 Mol. H_2O (Guthrie, Phil. Mag. [4] 49. 18). Gefrierpunktserniedrigung: De Coppet (A. ch. [4] 24. 537), Raoult (C. r. 87. 167). Diffusion von Lsgn. in Gallerten: De Vries (R. 3. 375). Die Lsg. ist noch bei 1 : 40000 deutlich gelb (Thomson). Absorptionsspectrum: Vierordt (B. 5. 34), vergl. auch Sabatier (C. r.

103. 49), Krüss (B. 1882. 1243). Variation des Brechungsvermögens mit der T.: Fouqué (C. r. 64. 121). Unlösl. in Alk., unlösl. in flüss. HCl, doch färbt es diese roth (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541). Löst sich in ges. Lsg. von K_2SO_4 fast so leicht, wie in reinem H_2O, dabei wird viel K_2SO_4 abgeschieden (v. Hauer, J. pr. 103. 118). Ueber Zusammenkryst. von K_2SO_4 und K_2CrO_4 vergl. Rammelsberg (P. A. 91. 353), Groth (P. A. 133. 193). 3,76K_2CrO_4 und 96,24KNO_3 geben eine eutektische Mischung, die bei 295° schmilzt (Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462). Gibt bei heftigem Glühen mit C oder CO: Cr_2O_3 und K_2CO_3 (vergl. Stammer, P. 82. 135). Beim Erhitzen mit S entsteht Cr_2O_3; mit H_2S oder CS_2: Cr_2O_3 und Cr_2S_3 (s. d.). Wässerige Lsg. wird reduzirt durch K_2S_5 (zu Hydroxyd), $K_2S_2O_3$ und KOH (Döpping, A. 46. 172), H_2S (erst brauner, dann grüner Niederschlag), SO_2 (vergl. Berthier, A. ch. [3] 7. 77), durch organische Körper. K_2CrO_4 gibt mit CO_2 (Borsäure) und anderen schwachen, auch mit organischen Säuren $K_2Cr_2O_7$ (vergl. hierüber Schweitzer, J. pr. 65. 173 und 571; Marguerite, J. Pharm. [3] 27. 21), auch mit NH_4Cl (Woodcock, Soc. [2] 9. 785), mit festem $CuSO_4$, $AgNO_3$, $HgNO_3$ neben basischem Chromat (Meyers, B. 6. 141).

Kaliumchlorochromat („Peligot's Salz", Bichromat des Chlorkalium) $KCrO_3Cl$ entsteht durch kurzes Kochen von $K_2Cr_2O_7$ mit H_2O und HCl und Auskryst., auch aus KCl, CrO_3 und HCl. Durch Eintragen von CrO_2Cl_2 in ges. Lsg. von KCl (Peligot, A. ch. 52. 267) oder in mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ (Geuther, A. 106. 240). Auch aus schmelzendem $K_2Cr_2O_7$ und $CrCl_3$ neben Cr_2O_3 (Geuther, A. 108. 68). Gelbrothe Säulen. SG. 2,497 (Playfair, Joule). Schmilzt beim Erhitzen. Riecht bei längerem Aufbewahren etwas nach Cl. Zersetzt sich nach: $4KCrO_3Cl = K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2KCl + Cl_2 + O_2$ (Oudemaus, R. 5. 111, dort auch ältere Angaben). Dissociirt mit reinem H_2O in $K_2Cr_2O_7$ und KCl, lässt sich aber aus HCl-haltendem H_2O umkryst. (Péligot). Lösungswärme (488H_2O) —4650 cal. (Morges, C. r. 86. 1443). Mit konz. HCl abgedampft gibt es violettes Gemisch von $Cr_2O_3.Cr_2Cl_6$ und KCl (Kletschinsky, Z. f. Ch. 1866. 127). Mit H_2SO_4 entsteht CrO_2Cl_2 (Péligot); mit NH_3 ein Salz $K_2Cr_3O_8$ in kleinen Blättchen; mit NH_3 unter $CHCl_3$ Kaliumamidochromat (Heintze, J. pr. [2] 4. 212).

Kaliumbromochromat $K.CrO_3Br$ entsteht durch Versetzen einer heissges. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ mit rauchender HBr, wobei auch Br frei wird. Dunkelbraune Kryst. Lässt sich aus konz. HBr umkryst., verliert schon in der Kälte Br. (Heintze, J. pr. [2] 4. 225).

Kaliumjodochromat $K.CrO_3J$. Man erh. gepulvertes $K_2Cr_2O_7$ gelinde mit HJ und befreit die beim Erkalten ausfallenden Kryst. durch Abdunsten an der Luft von J. Granatroth, gibt beim Kochen mit H_2O HJ und $K_2Cr_2O_7$; durch Kochen mit HJ entsteht CrJ_3 und J (Guyot, C. r. 73. 46).

Kaliumchromojodat $KCrO_3.JO_3$ wird aus $K_2Cr_2O_7$ und HJO_3 oder KJO_3 und CrO_3 erhalten. SG. 3,66. Wird durch H_2O zerlegt, doch nicht bei Gegenwart von viel CrO_3 (Berg, C. r. 104. 1514). Von Blomstrand (J. pr. [2] 40. 330) auch mit H_2O kryst. erhalten.

Kaliumfluorochromat $KCrO_3Fl$ entsteht bei kurzem Kochen von $K_2Cr_2O_7$ mit HFl. Rubinrothe Quadratoctaëder, llösl. in H_2O, gibt beim

Kochen damit $K_2Cr_2O_7$ und HFl. Beim Erhitzen schmilzt es, verliert beim Glühen Fl. In Glasgefässen geglüht, entweicht erst O dann $SiFl_4$ (Streng, A. **129**. 225). Zersetzt sich beim Erhitzen analog dem $KCrO_3Cl$ und gibt dabei wahrscheinlich Fl (Oudemaus, R. 5. 116).

Kaliumchromatsulfat K_2CrSO_7 entsteht beim Schmelzen von Kaliumchlorochromat mit K_2SO_4 neben KCl; auch manchmal bei Darstellung von CrO_3 aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Wird durch H_2O zersetzt. Vergl. hierüber, sowie über ein von Reinsch (J. pr. 28. 371) beschriebenes ähnliches Salz Schiff (A. **126**. 171).

Kaliumchromaminat, Kaliumamidochromat $KCrO_3.NH_2$. Man leitet NH_3 in Aether, welcher $KCrO_3.Cl$ suspendirt enthält, löst nach 24 Stunden in H_2O, filtrirt von einem ungelösten Körper ($Cr_4O_6H_4N_2$?) und verdampft zur Kryst. Schön granatrothe Prismen. Kaltges. Lsg. hält etwa 13 % Salz. Bei mehrstündigem Kochen entsteht Chromat, KOH gibt nur allmählich NH_3; HNO_2 gibt $K_2Cr_2O_7$ und N (Heintze, J. pr. [2] **4**. 214).

Chrom und Natrium.

Natriumtrichromat $Na_2Cr_3O_{10}$ wird aus $Na_2Cr_2O_7$ und CrO_3 erhalten. Kryst., zerfliesslich, llösl. in H_2O (Stanley, Ch. N. **54**. 194).

Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. 100 Thle. enthalten 20,82 Na_2O, 67,12 CrO_3, 12,07 H_2O. Aus Na_2CrO_4 und CrO_3, nicht durch HNO_3. Hyacinthrothe Prismen. Triklin, gemessen. Verliert alles H_2O bei 110° (Siewert, Z. der ges. Naturwissensch. **19**. 17). Monoklin (Münzig, Z. Kryst. **14**. 62; Wyruboff, Bl. soc. Min. pr. **14**. 77). SG. 2,5206 bei 16°. Sehr hygroskopisch. 100 Thle. H_2O von

0°	15°	30°	80°	100°	139°	lösen
107,2	109,2	116,6	142,8	162,8	209,7	Thle. Salz.

S. der ges. Lsg. 139°. SG. einer Lsg. von

1	5	10	15	20	25 %
1,007	1,035	1,071	1,105	1,141	1,171

30	35	40	45	50 %
1,208	1,245	1,280	1,313	1,343

Schmilzt bei 320° und zersetzt sich bei 400° unter O-Entwickelung (Stanley, Ch. N. **54**. 194).

Natriumchromat $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ mit 18,15 Na_2O, 29,25 CrO_3 und 52,60 H_2O wird direkt aus Chromeisenstein gewonnen. Auch durch Neutralisation von $K_2Cr_2O_7$ mit Na_2CO_3 und Verdunsten bei 0° (Johnson, J. pr. **62**. 261). Citrongelbe, monokline Kryst., isomorph mit $Na_2SO_4 + 10H_2O$ (gemessen Brooke, Ann. Phil. **22**. 187; Wyruboff, Bl. soc. min. 1882). SG. 2,7104 bei 16,5° (Abbot, Sill. Am. J. [3] **14**. 281). Zerfliesst oder verwittert an der Luft. Tension des festen Salzes 10,6 mm bei 20° (Lescoeur, C. r. **103**. 1260). Schmilzt bei 20 bis 21° (Johnson), bei 23° (Berthelot). Llösl. in H_2O. Die Lsg. scheidet beim Eindunsten über 30° ein H_2O-freies Salz ab (Kopp, A. **42**. 99); übersättigte Lsgn. geben Salz mit $4H_2O$ (Gerner, C. r.

84. 771). Lösungswärme + 4000 cal. (Lösungswärme des Salzes mit $4H_2O$ 3800 cal.). Schmelzwärme = — 12320 cal. (Berthelot, C. r. 87. 573). Wlösl. in Alk. Reagirt alkalisch.

Kaliumnatriumchromat $Na_2CrO_4 + 3K_2CrO_4$ entsteht beim Verdunsten der gemischten Lsgn., isomorph mit $Na_2SO_4 + 3K_2SO_4$ (v. Hauer, J. pr. 83. 359). Schmilzt man $K_2Cr_2O_7$ mit Soda, so gibt die in heissem H_2O gelöste Schmelze beim Erkalten unter Lichtentwickelung gelbe Kryst. Ganz ähnlich verhält sich K_2CrO_4 und Na_2SO_4, wobei ein SO_4-haltiges Salz, isomorph mit K_2SO_4, auskryst. (Rose, P. A. 52. 585).

Natriumchlorochromat $NaCrO_3Cl + 2H_2O$ wird aus Na_2CrO_4 (etwas CrO_3) und CrO_2Cl_2 mit wenig H_2O bei längerem Stehen erhalten. Die wässerige Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von NaCl. Harte, dunkelrothgelbe Prismen. Schmilzt bei Handwärme, bei 110^0 gibt es Cl und H_2O ab, bei stärkerem Erhitzen O (?) und CrO_2Cl_2 bleibt zurück (Prätorius, A. 201. 16).

Natriumchromojodat $Na_2CrO_3 . JO_3 + H_2O$ (vergl. das K-Salz). SG. 3,21.

Natriumsulfochromit $Na_2Cr_2S_4(Cr_2S_3 . Na_2S)$ wird erhalten durch Schmelzen von trockenem Chromhydroxyd mit überschüssigem Na_2CO_3 und S. Man löst in H_2O, verdrängt Na_2S etc. durch NaOH und dieses durch Alk. Ziegelrothes, amorphes Pulver, in H_2O unlösl., aber damit eine Emulsion gebend, die nicht filtrirbar ist und sich an der Luft oxydirt, wobei Cr_2S_3 neben $Na_2S_2O_3$ etc. entsteht. Durch Eintragen von $Cr_2S_3 . Na_2S$ in luftfreie Metallsalzlsgn. können andere Doppelsulfide als schwarze oder grauschwarze pulverige, in H_2O und HCl unlösl. Substanzen erhalten werden (Gröger, A. W. 81. 531).

Chrom und Lithium.

Lithiumdichromat $Li_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, aus Li_2CrO_4 und CrO_3 erhalten; braunschwarze, sehr zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg, P. A. 128. 323), fast schwarze, dicke Tafeln (Schulerud, J. pr. [2] 19. 36).

Lithiumchromat $Li_2CrO_4 + 2H_2O$, rothbraune Prismen, gemessen. Sehr llösl. in H_2O (Rammelsberg l. c.).

Lithiumchromojodat $LiCrO_3 . JO_3 + H_2O$ (vergl. das K-Salz).

Chrom und Ammonium.

Ammoniumtetrachromat $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ entsteht aus Dichromat und HNO_3 vom SG. 1,41 (Wyruboff, Bl. 35. 162), nach Jäger und Krüss (B. 22. 2028) nur aus Trichromat und HNO_3: hygroskopische, zersetzliche Kryst. SG. 2,343. Zersetzt sich bei 175^0. [Von Rammelsberg (P. A. 94. 516) wurde durch Abdunsten einer mit NH_3 ges. Lsg. von CrO_3 im Vakuum eine Verbindung $(NH_4)_2Cr_6O_{19} . 10H_2O$ (?) erhalten.]

Ammoniumtrichromat $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ entsteht beim Abdampfen von Dichromat mit HNO_3 vom SG. 1,39 (Siewert l. c.), oder besser mit CrO_3 (Jäger und Krüss l. c.). Rhombische Kryst. [gemessen, kann mit dem monoklinen $K_2Cr_3O_{10}$ zusammenkryst. (Wyrouboff, Bl. soc. min. **1880** und **1882**)]. SG. 2,706 bis 2,676 (Schröder, J. **1879**. 31) 2,329 bei 10°, 2,342 bei 13°. Nicht zerfliesslich, wird durch H_2O zersetzt. Zerfällt bei 150° (Jäger u. Krüss l. c.).

Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (Richmond, Abel, A. **76**. 251; Berthelot, A. ch. [6] **1**. 93; vergl. Darby, A. **65**. 204). Aus mit NH_3 halbneutralisirter CrO_3. Ein K-Gehalt ist durch Umkryst. nur schwer zu entfernen, ein H_2SO_4-Gehalt leicht (Gentele, D. **125**. 450). Morgenrothe, monokline Kryst. (gemessen Rammelsberg, P. A. **118**. 158 Wyrouboff, Bl. soc. min. 1880). SG. 2,367 (Schiff), 2,15 (Abbot, Sill. Am. J. [3] **14**. 281). Lösungswärme bei 13° 6,22 Cal. (Berthelot, C. r. **96**. 400). Zersetzt sich unter Glühhitze mit lebhafter Feuererscheinung, lockeres Cr_2O_3 hinterlassend (Böttger, A. **47**. 339), im Luftstrom explosionsartig bei 168 oder 170° unter Bildung von HNO_3-Nebeln (Gentele l. c.). Zersetzungswärme von trockenem Salz ist grösser als 39 Cal., was einer T. der Zersetzungsprodukte von mindestens 1150° entspricht (Berthelot, C. r. **96**. 541). Mischt man das Salz mit 0,5 Thln. Pikrinsäure, so pflanzt sich die Entzündung spontan fort (Böttger, J. pr. **103**. 314).

Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$, mit 22,40 NH_3, 11,83 H_2O und 65,77 CrO_3. Verliert beim Verdunsten der Lsg. NH_3 und wird daher rein erhalten durch Abkühlen der mit NH_3 übersättigten Lsg. in Kältemischung und Absaugen. Lange, goldgelbe, monosymmetrische Nadeln. Gemessen (Muthmann). Tritt in zweierlei Formen auf, deren eine auch von Wyrouboff (Bl. de la Soc. min. **1879**. [2] 174) als rhombisch und isomorph mit Na_2SO_4 beschrieben wurde. Nicht luftbeständig. SG. 1,866 (Schröder, A. **172**. 278); 1,917 bei 12°; (Abbot, Sill. Am. J. [3] **14**. 281). Sehr lösl. in H_2O. Lösungswärme —2,9 Cal. (Sabatier, C. r. **103**. 267). Verliert beim Erhitzen NH_3 (Jäger und Krüss l. c.), beim raschen Erhitzen entsteht unter Feuererscheinung Cr_2O_3. Im CS_2-Dampf erh. gibt es Cr_2S_3 und Cr_2O_3.

[Basisches Ammoniumchromat $5(NH_4)_2O.4CrO_3$(?) (Pohl, A. W. **6**. 592), gemessen (Schabus, Best. der Krystallgest. **1855**. 10), wurde von Rammelsberg (Kryst. phys. Chemie 588) als $(NH_4)_2CrO_4$ angesprochen. Die Messung stimmt aber nicht mit jener Wyrouboff's (s. oben). Konnte von Jäger und Krüss nicht erhalten werden.]

Ammoniumkaliumchromat NH_4KCrO_4, aus $K_2Cr_2O_7$ und NH_3; gelbe Nadeln. Verliert NH_3 an der Luft (Johnson, J. pr. **62**. 261). Bei langem Kochen mit H_2O hinterbleibt $K_2Cr_2O_7$ (Kopp, Ch. N. **11**. 16). Enthält nach Étard (C. r. **85**. 267) 1 Mol. H_2O. Die Bildungswärme aus K_2CrO_4 und $(NH_4)_2CrO_4$ ist sehr gering; Lösungswärme — 5,3 Cal. (Sabatier, C. r. **103**. 267).

Ammoniumlithiumchromat NH_4LiCrO_4, gelbbraune Nadeln (Rammelsberg, P. A. **128**. 323).

Ammoniumchlorochromat NH_4CrO_3Cl aus CrO_2Cl_2 und konz. Lsg. von NH_4Cl, ähnlich dem K-Salz, aber löslicher als dieses (Péligot, A. ch. **52**. 283).

Ammoniumchromojodat $NH_4CrO_3.JO_3 + H_2O$ (vergl. das K-Salz).

Ammoniumfluorochromat $NH_4CrO_3 . Fl$ [$= (NH_4)_2CrO_4 + CrO_2Fl_2$] aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und HFl; rothe Kryställchen, greift Glas an (Varenne, C. r. **91**. 989).

$(NH_4)CrO_4 + 2CrO_2Fl_2$ ($2NH_4CrO_3Fl + CrO_2Fl_2$). (? Die theoretischen Prozentzahlen sind nicht ganz richtig berechnet.) Aus HFl und salpetersaurer Lsg. von $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$; lebhaft rothe Nadeln, verwittert, greift Glas an und wird durch H_2O zersetzt (Varenne, C. r. **93**. 728).

Chrom und Calcium.

Calciumchromite. $CaCr_2O_4 = Cr_2O_3 . CaO$ entsteht durch Glühen von $K_2Cr_2O_7$ mit $CaCl_2$ und Extraktion mit konz. HCl; dunkelolivengrünes Krystallpulver (Gerber, Bl. [2] **27**. 436).

$Cr_2O_3 . 2CaO$. Man fällt Chromalaun und $CaCl_2$ mit KOH und extrahirt etwa überschüssiges $Ca(OH)_2$ mit Zuckerlsg.; grüner, gallertiger Niederschlag. Nimmt beim Glühen O auf (Pelouze, A. ch. [3] **33**. 9).

Calciumdichromat $CaCr_2O_7 + 3H_2O$ entsteht durch Lösen von $CaCrO_4$ in CrO_3 und Verdunsten. Kleine, gelbbraune Schuppen. Beim Erhitzen entweicht H_2O, dann schmilzt es zu brauner Flüss. (Bahr, J. pr. **60**. 60).

Calciumchromat $CaCrO_4$ wurde in Kryställchen durch Schmelzen mit $CaCl_2$ von Bourgeois (C. r. **88**. 382) erhalten. Geschmolzenes $NaNO_3$ löst 0,547% $CaCrO_4$, vergl. Guthrie (Soc. **47**. 94).

$CaCrO_4 + 2H_2O$, aus $CaCO_3$ und CrO_3 erhalten; gelbrothe Säulen, wird beim Erhitzen zinnoberroth. Lösl. in 241,3 Thln. H_2O von 14°, leicht in CrO_3-haltendem H_2O (Siewert).

Calciumkaliumchromate. $5CaCrO_4 + K_2CrO_4$ aus $CaCl_2$ und K_2CrO_4 beim Verdunsten. Körner (Bahr).

$4CaCrO_4 + K_2CrO_4 + 2H_2O$. Schuppen (Schweitzer, s. u.).

$CaCrO_4 + K_2CrO_4 + 2H_2O$ entsteht durch Sättigen von $K_2Cr_2O_7$ mit Kalk, Einleiten von CO_2 und Verdunsten bei 40° neben $4CaCrO_4 + K_2CrO_4 + 2H_2O$ und von diesem mechanisch zu trennen. Grosse, gelbe, spiessige Kryst. (Schweitzer, J. pr. **39**. 261). Gemessen (Rammelsberg, P. A. **94**. 517). SG. 2,502 (Schröder, J. **1879**. 31). Die Lsg. in H_2O scheidet leicht Ca-reicheres Salz ab. Schmilzt bei beginnender Glühhitze (Schweitzer).

$CaCrO_4 + K_2CrO_4 + H_2O$; $CaCrO_4 + 2K_2CrO_4$ und **Calciumkaliumnatriumchromat:** $CaCrO_4 + K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + H_2O$ (vergl. Hannay, Soc. **1877**. [2] 399).

Calciumchlorochromat $Ca(CrO_3Cl)_2 + 5H_2O$. Man übergiesst $CaCO_3$ und CrO_3 mit einem Gemisch von gleichen Theilen H_2O und Eisessig mit etwas CrO_3 und trägt CrO_2Cl_2 ein. Gelbe Kryst., so hygroskopisch wie $CaCl_2$, schmilzt bei 56° (Prätorius, A. **201**. 35).

Chrom und Strontium.

Strontiumtrichromat $SrCr_3O_{10} + 3H_2O$ (Preis und Reimann, B. **1880**. 340).

Strontiumdichromat $SrCr_2O_7 + 3H_2O$. Monokline, dicke Tafeln (Wyrouboff, B. M. fr. **14**. 77). Entsteht wie $CaCr_2O_7$ (Bahr, J. pr. **60**. 60). Durch Digestion von fester CrO_3 mit frischgefälltem $SrCrO_4$ (Preis und Reimann). Grosse, braunrothe Kryst., ziemlich lösl. in H_2O. Verliert sein H_2O bei 260° (110° Wyrouboff) und gibt bei wenig höherer T. $2SrCrO_4$ und Cr_2O_3 (Bahr).

Strontiumchromat $SrCrO_4$ durch Fällung erhalten; hellgelbes Pulver, SG. 3,353 (Schröder, Dichten, Heidelberg 1873), lösl. in 840 H_2O, schwieriger in Essigsäure (Meschezerski, Fr. **1882**. 399). Von Bourgeois (C. r. **88**. 382) durch Schmelzen mit $SrCl_2$ in rhombischen Blättchen erhalten. Geschmolzenes $NaNO_3$ löst 2,133% $SrCrO_4$ (Guthrie l. c.).

Strontiumchlorochromat $Sr(CrO_2Cl)_2 + 4H_2O$, aus $SrCO_3$ und CrO_2Cl_2 in Eisessig. Vergl. Prätorius (A. **201**. 32).

Chrom und Baryum.

Baryumchromit $BaCr_2O_4 = Cr_2O_3.BaO$, analog der Ca-Verbindung. Reines Grün (Gerber l. c.). Cr_2O_3 löst sich in weissglühendem Baryt unter Wärmeentwicklung zu einer kryst., in HCl lösl. Verbindung (Mitscherlich, J. pr. **83**. 485).

Baryumkaliumtrichromat $2BaCr_3O_{10} + K_2Cr_3O_{10} + 3H_2O$. Kryst. (Bahr, J. pr. **60**. 60).

Baryumdichromat $BaCr_2O_7$ entsteht beim Zusammenbringen von frisch gefälltem $BaCrO_4$ mit fester CrO_3 und Absaugen; braungelbe Nädelchen. Gibt mit H_2O Pseudomorphosen von $BaCrO_4$ (Preis und Reimann, B. **13**. 340).

$\mathbf{BaCr_2O_7 + 2H_2O}$ wird aus der Mutterlauge des vorigen erhalten; braungelbe, rhombische Täfelchen (gemessen). Wird durch H_2O zersetzt (Preis und Reimann; Bahr, J. pr. **60**. 60; Zettnow, P. A. **145**. 167).

Baryumchromat $BaCrO_4$ mit 60,47 Ba_2O und 39,53 CrO_3 wird durch Fällung erhalten. Ueber Theilungskoeffizient und thermische Vorgänge bei gemeinsamer Fällung von $BaSO_4$ und $BaCrO_4$ vergl. Chroustchouff und Martinoff (A. ch. [6] **11**. 234). Ueber Fällungen von $BaCl_2$ durch Gemenge von K_2CrO_4 und K_2CO_3 siehe Morris (A. **213**. 253). Kryst. durch Schmelzen mit $BaCl_2$ (Bourgeois, C. r. **88**. 382). Blass citronengelbes Pulver oder isomorph mit $BaSO_4$. SG. 3,90 (Bädeker und Gisecke), 4,3 (Schröder, A. **172**. 279), 4,49 bei 23° (Schafařik), der Kryst. 4,60 (Bourgeois). Lösl. in 23,000 H_2O von 100° (Meschezerski, Fr. **1882**. 399). Unlösl. in Essigsäure, lösl. in HNO_3, HCl, CrO_3, auch in weinsaurem oder citronensaurem Alkali (Fleischer, J. pr. [2] **5**. 326). H_2SO_4 zersetzt nur theilweise und schwierig (Schwarz, D. **186**. 31), auch Na_2CO_3 beim Schmelzen oder Kochen nur ganz allmählich (Rose, P. A. **95**. 426, auch Malagutti, A. ch. [3] **5**. 346). Geschmolzenes $NaNO_3$ löst 0,205 $BaCrO_4$ (Guthrie, Soc. **47**. 94).

Baryumhyperchromat $BaCrO_5$? (Gefunden $BaCrO_5 + {}^1/_{10}\, BaO_2$). Man versetzt Lsg. von CrO_3 (8 g im Liter) mit Ueberschuss von H_2O_2,

zersetzt die tiefblaue Lsg. mit abgekühltem Barytwasser, wodurch anfangs ein bräunlicher Niederschlag, dann eine O-Entwickelung bewirkt wird, giesst rasch in viel H_2O, wäscht durch Dekantation und trocknet über H_2SO_4. Explodirt durch Schlag und Wärme. Wird mit verd. H_2SO_4 blau und gibt O (Péchard, C. r. **113**. 39).

Baryumchlorochromat (mit Krystallessigsäure) $Ba(CrO_3Cl)_2 + 4 C_2H_4O + 2 H_2O$. Aus passenden Mengen von $BaCrO_4$ und CrO_2Cl_2 in Eisessig gelöst (Ueberschuss des letzteren zersetzt) scheidet sich unreines $Ba(CrO_3Cl)_2$ ab, das, in einer CrO_3-Eisessiglsg. gelöst und mit etwas wässeriger CrO_3-Lsg. versetzt, obiges Salz gibt. Gelbe Tafeln, sehr zersetzlich.

Baryumchlorochromatchlorid $BaCl.CrO_3Cl$ wird aus der Mutterlauge des $Ba(CrO_3Cl)_2$ mit konz. HCl erhalten; goldglänzende Nädelchen, hygroskopisch. Mit verd. HCl entsteht ein Salz mit $2 H_2O$ (Prätorius, A. **201**. 19).

Chrom und Magnesium.

Magnesiumchromite. $\mathbf{MgO.2Cr_2O_3}$ wird durch Fällung von $MgSO_4$ und Chromalaun mit NH_4Cl und Schwefelammonium erhalten. Man löst den Niederschlag in HCl und fällt wiederholt (Nichols, Sill. Am. J. [2] **47**. 16).

$\mathbf{MgCr_2O_4 = MgO.Cr_2O_3}$ entsteht durch Schmelzen von 4 Thln. Cr_2O_3, 1,2 Thl. MgO und 4 Thln. B_2O_3 im Porzellanofen (Ebelmen, A. ch. [3] **33**. 45). Durch Glühen von $MgCrO_4$ (Persoz, C. r. **53**. 69) oder von $MgK_2(CrO_4)_2$ und Ausziehen mit HCl (Schweitzer, J. pr. **39**. 259). Durch Schmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit $MgCl_2$ (Gerber). Dunkelgrüne Octaëder. SG. 4,415 bei 16°, ritzt Glas, aber nicht Quarz. Unlösl. in konz. HCl (Ebelmen). Schmutziggelbes, amorphes Pulver (Gerber). Vergl. auch Nichols (l. c.).

$\mathbf{Cr_2O_3.2MgO}$ (vergl. Nichols).

Magnesiumchromat $MgCrO_4 + 7 H_2O$ entsteht beim Lösen von MgO in CrO_3 (Vauquelin). Grosse, durchsichtige, gelbe Säulen. Isomorph mit $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ (Grailich, A. W. **27**. 174, auch **24**, vergl. noch Topsoë und Christensen, P. A. Ergänz. **6**. 499). Verliert 6 Mol. H_2O bei 100° (Abbot, Sill. Am. J. [3] **14**. 281). SG. 1,66 bei 15° (Kopp), 1,761 bei 16°. SG. des Salzes mit $1 H_2O$ 2,2886 bei 16° (Abbot l. c.). Llösl. in H_2O.

$\mathbf{MgCrO_4.K_2CrO_4 + 2H_2O}$ aus $K_2Cr_2O_7$ Magnesia alba und Verdunsten bei niederer T. (Thomson, Phil. Trans. **1827**. 224). Kryst. nie mit $6 H_2O$ (v. Hauer, A. W. **39**. 440). Kleine, monokline Kryst. (Schweitzer). SG. 2,6 (Schröder, A. **178**. 280). SG. (eines Salzes mit $1 H_2O$) 2,5804 bei 19° (Abbot). 100 Thle. H_2O lösen 28,2 Thle. bei 20° und 34,3 bei 60°. Schmilzt bei beginnender Rothglut und gibt dann K_2CrO_4, MgO, $MgO.Cr_2O_3$.

$\mathbf{MgCrO_4.Na_2CrO_4}$ (Stanley, Ch. N. **54**. 194).

$\mathbf{MgCrO_4.(NH_4)_2CrO_4 + 6H_2O}$ wird durch Lösen von $MgCrO_4$ in CrO_3 und Zusatz von NH_3 erhalten; grosse, gelbe, monokline Kryst., isomorph mit dem analogen Sulfat (Grailich, A. W. **27**. 175). SG. 1,84 bei 16° (Abbot). Zerfällt bei der Diffusion (Rüdorff, B. **21**. 3047).

$K_2CrO_4.2MgSO_4 + 9H_2O$. Grosse, monokline Prismen (Étard, C. r. 85. 444).

Magnesiumchlorochromat $Mg(CrO_3Cl)_2 + 9H_2O$ wird durch Auflösen von $MgCrO_3$ mit Ueberschuss von CrO_3 in H_2O und HCl, Abdampfen und Absaugen auf Thonplatten erhalten. Auch aus entsprechenden Mengen von $MgCO_3$, CrO_2Cl_2 und CrO_3 mit wenig H_2O. Kann aus CrO_3 und HCl haltendem H_2O umkryst. werden. Röthlichgelbe, glasglänzende Kryst., schmilzt bei 66°, bei weiterem Erhitzen (bis auf 140°) entweicht Cl und H_2O (Prätorius, A. 201. 3).

Chrom und Zink.

Zinkchromit $ZnCr_2O_4 = Cr_2O_3.ZnO$ wird wie $MgCr_2O_4$ (vergl. Ebelmen l. c.) oder $CaCr_2O_4$ (vergl. Gerber l. c.) erhalten. Man leitet mittelst eines langsamem CO_2- oder N-Stromes den Dampf von $ZnCl_2$ über weissglühendes K_2CrO_4 (Viard, C. r. 109. 142). Schwarzgrüne Octaëder. SG. 5,309 (Ebelmen); glänzende Kryst., SG. 5,29 bei 13° (Viard). Violettbraunes Pulver (Gerber).

Zinkchromate. $ZnCrO_3$ mit CrO_3 gekocht, gibt eine unkrystallisirbare Lsg., die auf 2Zn 3Cr enthält (Malagutti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431).

$ZnCrO_4.ZnO + 2H_2O$ ($1\frac{1}{2}$; $2\frac{1}{2}H_2O$) wird durch Fällung von $ZnSO_4$ mit K_2CrO_4 als lichtgelber, pulveriger Niederschlag erhalten, wlösl. in H_2O; auch durch Digestion von ZnO mit CrO_3 (Prüssen und Philippona, A. 149. 92; vergl. Thomson, Phil. Mag. A. 3. 81 und Malagutti und Sarzeau l. c., auch Freese, B. 2. 478).

$ZnCrO_4.3ZnO + 3H_2O$ entsteht bei Ueberschuss von $K_2Cr_2O_7$ und Auskochen mit H_2O (Prüssen und Philippona), verliert sein H_2O bei 270° (Freese l. c. erhielt nur dieses basische Salz).

$3ZnCrO_4.K_2CrO_4.ZnO + 3H_2O$. Bei Ueberschuss von $K_2Cr_2O_7$ (Prüssen und Philippona).

$ZnCrO_4.4NH_3.5H_2O$. Man behandelt $ZnCrO_4.ZnO$ längere Zeit mit ges. NH_3, versetzt die klar gewordene Lsg. mit Alk. bis zu beginnender Trübung und leitet NH_3 ein. Kleine, gelbe Würfel, zersetzt sich an der Luft, auch durch H_2O (Malagutti, Sarzeau l. c.). Biller (A. 151. 223) erhielt auf ziemlich ähnliche Weise ein Salz mit $3H_2O$.

$2ZnCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.10NH_3 + 10H_2O$ entsteht durch Sättigen von CrO_3 mit ZnO, Zusatz von überschüssigem NH_3 und Alk.; gelber, kryst. Niederschlag (Malagutti und Sarzeau).

Zinkchlorochromat $Zn(CrO_3Cl)_2 + 9H_2O$ entsteht aus $ZnCrO_4$, CrO_3 und CrO_2Cl_2 und Kryst. in Kältemischung. Kryst., schmilzt bei 37,5°, bei 100° entwickelt sich Cl, bei höherer T. auch CrO_2Cl_2. Aeusserst zerfliesslich. Feuchtes Salz, entwickelt, mit PbO erh., Cl (Prätorius, A. 201. 13).

Zinksulfochromit $ZnCr_2S_4$ entsteht durch Erhitzen von Zinkchromit in H_2S-Strom; braunes Pulver (Gröger, A. W. 81. 531).

Chrom und Cadmium.

Cadmiumchromit $CdCr_2O_4 = Cr_2O_3.CdO$. Analog der Zn-Verbindung; schwarze Kryst., SG. 5,79 bei 17° (Viard).

Cadmiumchromate. **$Cd.CrO_4.CdO.H_2O$** wird durch Fällung von $CdSO_4$ mit K_2CrO_4 erhalten. Fällt leicht H_2SO_4-haltend (Freese, B. 2. 478; vergl. Malagutti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431).

$K_2CrO_4.2CdCrO_4.CdO.2H_2O$, aus Nitrat und K_2CrO_4 (Preis und Reimann, J. 1880. 336).

$CdCrO_4.4NH_3.3H_2O$ (Malagutti und Sarzeau).

Cadmiumsulfochromit $CdCr_2S_4$, vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$.

Chrom und Blei.

Bleichromit $PbCr_2O_4.xH_2 = Cr_2O_3.PbO.xH_2O$ wird durch Vermischen kalischer Lsgn. erhalten; grüner Niederschlag (Chancel, C. r. **43**. 927). Durch langes Glühen von K_2CrO_4 mit $PbCl_2$ erhielt Gerber grüne Kryställchen.

Bleidichromat $PbCr_2O_7$ und $PbCr_2O_7 + H_2O$ aus $PbCrO_4$ und CrO_3 (Preis und Reimann, B. **13**. 340).

Bleichromat (Chromgelb) $PbCrO_4$; MG. 322,23; 100 Thle. enthalten 69,00 PbO und 31,00 CrO_3. Findet sich natürlich als Rothbleierz, entsteht durch Fällung von Bleisalzen mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$. Auch durch Digestion von PbO (Rosenfeld, J. pr. [2] **15**. 239), von Bleiweiss (Kuhlmann, A. **41**. 228), von feuchtem $PbSO_4$ (Liebig, Mag. Pharm. **35**. 258) mit K_2CrO_4. Durch Schmelzen von Cr_2O_3 mit $Pb(NO_3)_2$ (Vohl, A. **106**. 127) als strahligkryst. Masse. In deutlichen Kryst. durch Umkryst. des gefällten aus HNO_3 (1,5) (Bourgeois, Bl. [2] **47**. 883) oder CrO_3 und H_2O (Lachaud, Lepierre, Bl. [3] **6**. 230); durch Erhitzen von K_2CrO_4 mit $PbCl_2$ (Manross, A. **82**. 348); bei sehr allmählicher Fällung durch Diffusion (Drevermann, A. **87**. 120; **89**. 11). SG. des Rothbleierzes 5,9 bis 6,1, der künstlichen Kryst. 6,118 (Manross l. c.), 6,29 (Bourgeois l. c.). SW. 0,09 (Kopp, A. Suppl. 3. 1). Schmilzt beim Erhitzen zu brauner Flüss., entwickelt beim Glühen etwa 4% O, in H geglüht, verliert es etwa 12%, von welchen 7% in O unter Erglühen wieder aufgenommen werden (Marchand, J. pr. **19**. 65). Hierauf beruht seine Verwendbarkeit zur Elementaranalyse organischer Körper. Unlösl. in H_2O, auch NH_4Cl-haltendem, wlösl. in verd. Säuren. H_2SO_4 zersetzt es nur schwierig (Schwartz, D. **186**. 31). Kochende HCl gibt $PbCl_2$ und $CrCl_3$. Im Ueberschuss von KOH lösl., gibt mit verd. Kalilauge (112 g KOH in 1 l) quantitativ $PbCrO_4.PbO$, mit konz. Kalilauge PbO und mit schmelzendem KOH PbO_2 (Lachaud, Lepierre l. c.). Geschmolzenes $NaNO_3$ löst 0,245% $PbCrO_4$ (Guthrie, Soc. **47**. 94). Wird als Farbstoff, vielfach in Mischung mit $PbSO_4$, $PbCO_3$, auch anderen Sulfaten und Chromaten verwendet (Chromgelb, Parisergelb, Neugelb etc. etc.).; auch in der Färberei und Zeugdruckerei.

Basisches Bleichromat, Chromorange, Chromroth, $PbCrO_4.PbO$ wird aus $PbCrO_4$ durch KOH, $PbCO_3$, PbO und H_2O oder auch kochende Lsg. von K_2CrO_4 erhalten. Am feurigsten roth (Chromzinnober) durch Eintragen von $PbCrO_4$ in schmelzendes KNO_3, Abgiessen und rasches Auswaschen mit H_2O (Liebig und Wöhler, P. 21. 580). Lepierre erhielt durch lange Einwirkung auch Doppelsalze (s. u.). Auch durch Digestion von PbO mit K_2CrO_4. Von Faraday durch Einwirkung der CO_2 der Luft auf eine Lsg. von PbO, KOH und K_2CrO_4 erhalten (Quart. J. of Sc. 19. 155). Rothes, kryst. Pulver, unlösl. in H_2O, gibt mit Essigsäure $PbCrO_4$, dient als Farbstoff.

$PbCrO_4.2PbO$ findet sich natürlich als Melanochroit. SG. 5,75. In Kryst. neben $PbCrO_4$ erhalten (?) von Manross und von Drevermann (s. o.).

$K_2CrO_4.PbCrO_4$ entsteht durch längeres Schmelzen von $PbCrO_4$ mit KNO_3 neben $K_2CrO_4.PbCrO_4.PbO$ und $PbCrO_4.PbO$. Hexagonale Blättchen (Lepierre, C. r. 110. 1035).

$K_2CrO_4.PbCrO_4.PbO$. Orangefarbige, gerade Prismen.

$Na_2CrO_4.PbCrO_4$.

$Na_2CrO_4.PbCrO_4.PbO$. Rhombische Kryst.

$Li_2CrO_4.PbCrO_4$.

Bleisulfochromit $PbCr_2S_4$, vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$.

Chrom und Kupfer.

Cuprochromit $Cr_2O_3.Cu_2O$ entsteht durch Glühen von basischem Kupferchromat im Tiegel (Persoz, C. r. 53. 71).

Cuprichromit $Cr_2O_3.CuO$ ebenso, aber unter Ausschliessung der reduzirenden Ofengase (in der Muffel). Auch wie $CaCr_2O_4$ als schwarzes, kryst. Pulver (Gerber).

Kupferdichromat $CuCr_2O_7.2H_2O$ entsteht nach Dröge (A. 101. 39) aus Hydroxyd und konz. CrO_3-Lsg. in braunrothen Kryst., die mit H_2O gekocht basisches Salz abscheiden (vergl. Balbiano, G. 18. 195).

Basisches Kupferchromat $CuCrO_4.2CuO + 2H_2O$ wird nach: $5CuSO_4.5H_2O + 5(NH_4)_2CrO_4 = Cu_3CrO_6.2H_2O + 2CuCr_2O_7 + 5(NH_4)_2SO_4 + 23H_2O$ als braungelbe Fällung erhalten, doch bleibt immer Cu in Lsg., welches durch NH_3 gleichfalls als basisches Salz ausgefällt wird. Braucht zur Lsg. so viel CrO_3, dass Dichromat entstehen kann (Balbiano l. c.); fällt leicht H_2SO_4 enthaltend, ist daher mit H_2O auszukochen; auch aus Karbonat und CrO_3. Verliert bei 260° H_2O und nimmt dieses beim Stehen wieder auf (Freese, P. A. 140. 87; vergl. auch Rosenfeld, B. 1880. 1469).

$7CuO.2CrO_3.5H_2O$ und **$7CuO.CrO_3.5H_2O$** (Rosenfeld).

$2CuCrO_4.K_2CrO_4.CuO + 2H_2O$, mikroskopische Tafeln (Freese, Knop, A. 70. 52); entsteht nicht nach Rosenfeld.

$2CuCrO_4.CuO.10NH_3.2H_2O$ kryst. aus ammoniakalischer Lsg. durch Abkühlen auf 0°; dunkelgrüne Nadeln, zersetzt sich beim Stehen an der Luft. Dekrepitirt beim Erhitzen unter Funkensprühen (Malagutti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431). Böttger (Beitr. 2. 77)

konnte aus der ammoniakalischen Lsg. durch Alk. ein grünes Pulver fällen.

Kupfersulfochromit $CuCr_2S_4$ vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$.

Chrom und Silber.

Silberdichromat $Ag_2Cr_2O_7$ wird aus $K_2Cr_2O_7$ und $AgNO_3$ in saurer Lsg. erhalten, auch aus $AgNO_3$ und CrO_3 oder Ag und $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4. Rothe Kryställchen, triklin (gemessen, Schabus, Best. der Krystallgest. Wien 1855). SG. nach Schröder (J. **1879.** 31) 4,669. Wlösl. in H_2O, gibt beim Kochen damit Ag_2CrO_4, llösl. in NH_3 und HNO_3 (Warrington, A. **27.** 12; Schulerud, J. pr. [2] **19.** 36).

Silberchromat Ag_2CrO_4 mit 69,85 Ag_2O und 30,15 CrO_3 wird durch Fällung erhalten; ganz rein (Jäger und Krüss, B. **22.** 2047) nur durch Auskochen von $Ag_2Cr_2O_7$ mit H_2O (Meinecke, A. **261.** 341), durch Abdampfen von $Ag_2CrO_4.4NH_3$ auf dem Wasserbade. Braunrother, kryst. Niederschlag. Ueber verschiedene Färbungen siehe Freese (P. **140.** 77). Merklich lösl. in H_2O (Meinecke), nicht in K_2CrO_4 (Kämmerer, Rep. für anal. Ch. **1885.** 398). Lösl. in verschiedenen Nitraten (Carpenter, Soc. Ind. J. **5.** 286). SG. 5,523 (braunrothes), 5,536 (grünes) (Schröder, J. 1879. 31). Gibt mit Cl bei 200° AgCl, CrO_3, O (Krutwig, B. **1881.** 304).

$Ag_2CrO_4.4NH_3$. Durch Auflösen von Ag_2CrO_4 in möglichst wenig heissem NH_3 (SG. 0,94) und Erkaltenlassen. Kann über einem Gemisch von $CaCl_2$, NH_4Cl und CaO getrocknet werden. SG. 2,71 (Meinecke, l. c.). Triklin (Mitscherlich, P. A. **12.** 141); tetragonal (Muthmann, B. **22.** 2051). Gibt in Lsg. mit H Ag und Argentochromat (Wöhler und Rautenberg, A. **114.** 119), das aber nach Muthmann (B. **20.** 984) nur aus mit Ag vermengtem Ag_2CrO_4 besteht. Mit KOH entsteht Knallsilber (Mitscherlich).

Silberchromojodat $AgCrO_3.JO_3$ entsteht nur in HNO_3-Lsg. Feurigrothes Pulver (Berg, C. r. **111.** 42; vergl. auch das K-Salz).

Silbersulfochromit $Ag_2Cr_2S_4$, vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$.

Chrom und Quecksilber.

Mercurochromat Hg_2CrO_4 (vergl. Richter, B. **15.** 1489) wird aus $K_2Cr_2O_7$ und überschüssigem $HgNO_3$ gefällt; schön rothes Pulver, gibt beim Erhitzen schön grünes Cr_2O_3, O und Hg. Wird mit KOH schwarz und gibt $Hg_2CrO_4.2Hg_2O$.

Mercurichromate. $HgCrO_4$ wird aus HgO und CrO_3 erhalten; dunkelgranatrothe Prismen, wird durch H_2O schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen zerlegt.

Basische Chromate. $2HgO.CrO_3$.

$3HgO.CrO_3$ (Freese, P. **140.** 81).

$7HgO.2CrO_3$ (Geuther, A. **106.** 247; Miller, A. ch. [3] **18.** 365; Clarke und Stern, Am. ch. J. **3.** 351).

$4HgO.CrO_3$ (Clarke und Stern).

$5HgO.CrO_3$ (Jäger und Krüss, B.).

$6HgO.CrO_3$ (Jäger, Krüss, Clarke und Stern).

$2HgCrO_4 + HgS$ entsteht bei längerer Digestion von frischgefälltem HgS mit HgO und Ueberschuss von CrO_3; ockerfarbenes Pulver, unlösl. in Säuren. Explodirt heftig durch Schlag, Reibung oder Erhitzen (Palm, J. 1862. 221).

Mercurammonchromate. **$(NH_2Hg_2O)_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2H_2O$** entsteht durch Sättigen warmer konz. Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ mit HgO. Gelbe Nadeln.

$(NH_2Hg_2O)_2CrO_4$ aus dem vorigen durch Kochen mit KOH. Kryst., gibt mit $KJ:NH_3$, HgJ_2, K_2CrO_4 und KOH (Hensgen, R. 5. 187), vergl. auch Hirzel (A. 84. 258), welcher ähnlich eine Verbindung $Hg_8N_2H_4Cr_4O_{19}$ erhielt, die nicht mit KOH, wohl aber mit KJ oder K_2S NH_3 entwickelt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich explosionsartig.

Doppelsalze von Chromaten mit Mercurisalzen (vergl. besonders Jäger und Krüss, B. 22. 2043). **$K_2CrO_4.2HgCl_2$**, rhombische Tafeln (Wyrouboff, Bl. soc. Min. fr. 1880; Darby, A. 65. 205). SG. 3,748 bei 10° (Jäger und Krüss, B. 22. 2047).

$K_2Cr_2O_7.HgCl_2$, rhombische Kryst. (Wyrouboff, Hahn, Arch. Pharm. [2] 99. 147). SG. 3,531 bei 11° (Jäger und Krüss). Ae. entzieht alles $HgCl_2$, ohne die Form der Kryst. zu zerstören (Millon).

$4(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$, rothe Nadeln (Jäger und Krüss).

$3(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$, Nadeln. SG. 2,158 (Jäger und Krüss).

$(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$, monoklin (Zepharovitsch, A. W. 39. 17). SG. 3,109 bei 13° (Jäger und Krüss, vergl. auch Darby, Richmond und Abel, A. 76. 253, Clarke und Stern, Am. J. 3. 351).

$(NH_4)_2Cr_2O_7.3HgCl_2$, schöne, rothgelbe Nadeln (Jäger und Krüss).

$(NH_4)_2Cr_2O_7.4HgCl_2$, lange Nadeln.

$2K_2CrO_4.3Hg(CN)_2$, Blättchen (Richter, B. 15. 1491); monokline Tafeln (Wyrouboff; vergl. noch Rammelsberg, A. 28. 217; 65. 204; 84. 281; Geuther, A. 106. 241).

$K_2CrO_4.2Hg(CN)_2$ (Poggiale, C. r. 23. 766), SG. 3,564 bei 21,8° (Clarke, Am. chem. J. 5. 240).

$K_2Cr_2O_7.Hg(CN)_2 + 2H_2O$, rhombische Prismen (Wyrouboff).

Chrom und Bor.

Chromiborat. Durch Schmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit Borsäure entsteht ein durch H_2O zersetzbares Borat (vergl. bei Guignet's Grün bei Cr_2O_3). Auf nassem Weg erhaltene Fällung enthält $7Cr_2O_3.4B_2O_3$ (?).

Chrom und Aluminium.

Vergl. auch bei Cr_2O_3, S. 531.

Aluminiumchromat. Aluminiumhydroxyd löst sich in Chromsäure. Die Lsg. enthält nach Maus (P. A. 11. 81) auf $1Al_2O_3$ $4CrO_3$. Al-Salze

werden durch K_2CrO_4 gelb gefällt. Nach Fairlie (Soc. 4. 300; J. pr. 55. 255) hat der Niederschlag die Zusammensetzung Al_2O_3, $CrO_3 + 7H_2O$. Wird durch H_2O zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht bei Eindampfen obiger Lsg. als harzartige Masse (Elliot und Storer, V. pr. Pharm. 10. 539).

Chrom und Mangan.

Manganochromit $MnCr_2O_4 = Cr_2O_3.MnO$ wird durch Glühen von Manganochromat erhalten. Analog wie $CaCr_2O_4$ (s. d.; Gerber) als schwarzes kryst. Pulver.

Basisches Manganochromat $MnCrO_4.MnO + 2H_2O$ wird aus kochenden Lsgn. von $MnSO_4$ und K_2CrO_4 erhalten; schwarze, kryst. Fällung (Freese, P. A. 140. 87; Beusch, P. A. 55. 98).

Manganochromat $MnCrO_4$ fällt K enthaltend aus K_2CrO_4 durch einen Ueberschuss von $MnSO_4$ als brauner Niederschlag. Bei äquivalenten Mengen fällt hauptsächlich:

$\mathbf{K_2CrO_4.2MnCrO_4 + 4H_2O}$, welches auch durch Digestion obiger mit K_2CrO_4 zu waschender Fällung mit CrO_3-Lsg. in blauschwarzen Kryst. erhalten wird. Bei 170° entweichen $2H_2O$, bei höherer T. entsteht K_2CrO_4, MnO, Cr_2O_3, O_3 (Hensgen, R. 4. 212).

$\mathbf{(NH_4)_2CrO_4.2MnCrO_4 + 4H_2O}$ analog dem vorigen.

Manganosulfochromit $MnCr_2S_4$ entsteht durch Erhitzen von $MnCr_2O_4$ in H_2S (Gröger, A. W. 81. 531).

Chrom und Eisen.

Ferrochromit $FeCr_2O_4$ findet sich mineralisch als Chromeisenstein (vergl. S. 523), wird aus 5 Thln. $Cr_2O_3.3Fe_2O_3.8B_2O_3$ und 1 Thl. Weinsäure im Porzellanofen erhalten (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 45). Analog $CaCr_2O_4$ (vergl. Gerber l. c.). Man erh. im Tiegel 148 Thle. $K_2Cr_2O_7$, $58FeCO_3$ (Eisenspath) und 56 Thle. Fe unter Zusatz von wenig Kryolith (Meunier, C. r. 107. 1153). Octaëder. SG. 4,97 (Ebelmen). SW. von Chromeisenstein: 0,159 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). (Ebelmen hat auch Mg oder Mg und Al haltendes Eisenchromit dargestellt.)

Ferrichromate. $\mathbf{Fe_2O_3.4CrO_3}$ wird durch Digestion von Hydroxyd mit CrO_3 erhalten; braun, amorph, lösl. in H_2O und Alk. (Elliot und Storer, Proc. Am. Acad. of arts 5. 192).

$\mathbf{Fe_2O_3.CrO_3}$. Braune Fällung aus Eisenalaun und K_2CrO_4, wird durch H_2O zersetzt (Elliot und Storer), dient unter dem Namen Sideringelb als Farbstoff (Kletzinsky, D. 207. 83).

$\mathbf{K_2CrO_4.Fe_2(CrO_4)_3.4H_2O}$, aus Chlorid und $K_2Cr_2O_7$; rothgelbe kryst. Krusten (Hensgen, B. 12. 1300, 1656).

$\mathbf{(NH_4)_2CrO_4.Fe_2(CrO_4)_3.4H_2O}$ analog dem vorigen.

Ferrosulfochromit $FeCr_2S_4$ findet sich als Daubréelit in Form kleiner, in HCl und HFl unlösl. Körnchen vom SG. 5,01 in manchen Meteoriten (Smith, A. 194. 304). Entsteht beim Erhitzen von Ferrochromit in H_2S (Gröger, A. W. 81. 531).

Chrom und Kobalt.

Kobaltochromit $CoCr_2O_4 = Cr_2O_3.CoO$ entsteht als Fällung aus gemischten Lsgn.; schön dunkelgrün, nicht magnetisch (Elliot, On the magnetic comp., Göttingen 1882).

Kobaltochromat $CoCrO_4.CoO + 2H_2O$, rothbrauner Niederschlag, unlösl. in H_2O (Freese, P. A. **140**. 251, vergl. Malagutti und Sarzeau).

Kobaltochlorochromat $Co(CrO_3Cl)_2 + 9H_2O$. Man löst $CoCrO_3$ in CrO_3 und wenig H_2O und versetzt mit CrO_2Cl_2, bis alles zu einem Krystallbrei erstarrt. Bläulich-gelbrothe Kryställchen, schmilzt im Krystallwasser bei 40°, sehr llösl. in H_2O, hygroskopisch (Prätorius, A. **201**. 8).

Kobaltosulfochromit $CoCr_2S_4$ vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$.

Kobaltaminchromate siehe bei Co.

Chrom und Nickel.

Nickelchromit $Cr_2O_3.NiO$ wird wie $Cr_2O_3.CoO$ erhalten.

Nickelchromat $NiCrO_4.2NiO.3H_2O$, rothbrauner Niederschlag. $1H_2O$ entweicht bei 190°, der Rest bei 300° (Freese, P. A. **140**. 251).

Nickelchlorochromat $Ni(CrO_3Cl)_2 + 9H_2O$ wird wie das Co-Salz erhalten; grünlich-gelbbraune Kryställchen. S. 46 bis 48°.

Nickelsulfochromit $Ni_2Cr_2S_4$ vergl. bei $Na_2Cr_2S_4$.

Chromlegirungen.

Chromamalgam, aus $CrCl_3$ und Natriumamalgam (Schönbein, P. A. **112**. 445; Bunge, Ch. C. **1865**. 257); aus $CrCl_2$ und breiigem NaHg. Das flüssige Amalgam bedeckt sich an der Luft mit schwarzer Oxydschicht (Moissan, C. r. **88**. 180) und zeigt beim Erhitzen durch Verbrennung der Cr-Theilchen ein eigenthümliches Funkensprühen (Roussin, J. **1866**. 170). Beim Schütteln mit H_2O und Luft entsteht H_2O_2 (Schönbein l. c.).

Chromaluminium CrAl. Man erh. 1 Thl. Al und 2 Thle. $KCl.CrCl_3$ im Tiegel bis eben zum Schmelzen und zieht den Rückstand mit H_2O und NaOH aus. Enthält etwas Si. Zinnweisse, quadratische Täfelchen. SG. 4,9. Schmilzt schwieriger als Ni. Läuft beim Glühen an der Luft etwas an. Lösl. in HCl, H_2SO_4, nicht in konz. HNO_3 und NaOH (Wöhler, A. **106**. 118).

Ferrochrom wurde dargestellt von Berthier (A. ch. **17**. 55) durch heftiges Glühen eines Gemisches gleicher Theile von Cr_2O_3 und Fe_2O_3 im Kohletiegel oder von 100 Chromeisenstein mit 70 SiO_2 und 30 CaO oder auch mit 100 Glas und 40 Borax, eventuell unter Zusatz von Fe_2O_3. Das auf ersterem Wege erhaltene Ferrochrom ist weiss, von kryst.

Bruch, ritzt Glas, ist pulverisirbar und nur wlösl. in kochender HNO_3. Mit Stahl zusammengeschmolzen gibt es einen harten, gut zu bearbeitenden Stahl, der mit H_2SO_4 angeätzt hübsche Damascirung zeigt. Wird jetzt technisch gewonnen (bis zu 75% Cr) (Busek, Stahl und Eisen **9.** 727; Ch. C. 1889. **2.** 419). Man mischt Eisenchromat (aus rohen Chromatlaugen und $FeCl_2$ und Rösten des getrockneten Niederschlages bereitet) mit Kohle und glüht heftig in gut lutirten Tiegeln (Guitat und Chavanne, W. J. **1883.** 220). Man glüht ein Gemenge von Chromaten Fe_2O_3, Kohle und etwas SiO_2 (Rouff, Ch. C. 1888. **1.** 881). Ferrochrom (von Kapfenberg in Steiermark) enthielt nach Schneider (W. J. **1885.** 180) 44,5% Cr: nach Ausziehen mit HCl blieb $Fe_4C.Cr_{12}C_5$ mit 66,2% Cr zurück. Mallard (Ch. C. **1890.** [1] 381) fand technisches Ferrochrom in hexagonalen Prismen kryst. und magnetisch, selbst wenn gegen 11,2% C und 61,3% Cr zugegen waren. Enthält es 65% Cr, so kryst. es rhombisch und ist nicht magnetisch (vergl. auch Brentlein, B. H. Z. **46**). Nach Riley (D. **225.** 400) enthielt ein australisches Roheisen über 6% Cr, es war kaltbrüchig und strengflüssig. Stahl wird durch Cr-Zusatz härter als sonst, C-freies Fe lässt sich aber durch Cr nicht härten. Cr-Stahl hat höheren S. als gewöhnlicher Stahl (Busek l. c., auch Festigkeitsproben, vergl. noch Dehays, A. min. [7] **15.** 326). Ein Cr-Gehalt des Stahles beeinflusst wenig die molekulare Aenderung, aber bedeutend die Recalescenzerscheinung (Osmond, C. r. **104.** 985). Meerwasser scheint Chromstahl mehr als reinen Stahl anzugreifen (Gruner, C. r. **96.** 197). Ueber Festigkeit, Bearbeitung und Härtung von Cr-Stahl vergl. Carlington (Engineer. **1875.** 178; D. **218.** 371).

Ferromanganchrom. Man formt aus Chromeisenstein, sauren Bessemerschlacken, Manganerzen und Theer Briquetts und reduzirt im Hochofen (Eckardt, B. **1888** c. 902).

Chromsilicium (auch Chromwolfram) analog Ferrochrom (Rouff, Ch. C. **1888.** [1] 1881).

L. Haitinger.

Molybdän.

Mo; AG. 95,9; W. 2, 4, 5, 6, 8.

Geschichtliches. Mit dem Namen Molybdena wurden ursprünglich viele abfärbende, bleiglanzähnliche Mineralien bezeichnet. Cronstedt unterschied Graphit vom Molybdänglanz; Scheele stellte 1778 aus letzterem ein eigenthümliches Oxyd MoO_3 dar. Als metallisches Mo wurde es in grösserer Menge — allerdings nicht rein — von Hjelm um 1790 erhalten. Wesentlich ausgebildet wurde die Chemie des Mo durch Berzelius, Svanberg und Struve, Blomstrand.

Aeltere Literatur: Scheele (Kongl. Vet. Akad. Handlingar **1778**. 247; Opusc. **1**. 200, phys. chem. Schr. II. 185); Pelletier (Observ. sur la phys., sur l'histoire nat. etc. par Rozier, Mongez et de la Metherie, Paris 1785 **27**. 343, 434; **34**. 127); Ilsemann (Crells A. 1787 **1**. 407); Heger (Crells A. 1787 **2**. 21, 124); Hjelm (Vet. Akad. Handl. **1788**. 280; **1789**. 131, 241; **1790**. 50, 81; **1791**. 65, 213; **1792**. 115; auch Crells A. **1790**. **1791**. **1792**. **1794**); Richter (Ueber die neueren Gegenst. d. Chem. **1**. 61; **2**. 97; **10**. 86); Hatchett (Phil. Trans. **1795**. 323; Crells A. **1797**); Buchholz (Scherers J. 1802. 9. 485; A. Gehl. **4**. 598); Berzelius (Afhandl. in Fys., Kemi, Min. 1818. 5. 475; Vet. Akad. Handl. **1825**. 145, 300; Schw. J. **22**. 51; A. ch. **17**. 5; P. A. **4**. 153; **6**. 331, 369; **7**. 261; **8**. 23; vergl. auch dessen Lehrbuch); Brandes (Schw. J. 1820. **29**. 325); Svanberg und Struve (Sv. Akad. Handl. **1848**. 1; J. pr. **44**. 314); Struve (A. Petersburg **12**. 142 (1854), auch J. pr. **61**. 449; A. **92**. 266); Rose (P. A. **40**. 395); Zenker (J. pr. **58**. 257, 486; Blomstrand, J. pr. **71**. 449; **77**. 88; **82**. 433); Debray (C. r. **46**. 1098; **66**. 702; Bl. [2] 5. 404); Delafontaine (N. arch. phys. nat. **23**. 5; **30**. 232; P. A. **127**. 293); Ullik (A. **144**. 204, 320; **153**. 368; A. W. **60**. [2] 295).

Vorkommen. Hauptsächlich als Molybdänglanz, Molybdänit, Molybdena, Molybdänkies MoS_2 und als Gelbbleierz, Wulfenit, Molybdänbleispath, Molybdänblei $PbMoO_4$. In geringer Menge als Molybdit, Molybdänocker MoO_3, Ilsemannit (siehe bei Mo_3O_8), ferner in manchen Fe-Erzen; daher in den sogen. Eisensauen (vergl. Braun, Fr. **6**. 86; Heine, J. pr. **9**. 204; Stromeyer, P. A. **28**. 551; Steinberg, J. pr.

18. 379; Genth, J. pr. 37. 193 etc.). Mo findet sich auf der Sonne (Lokyer, R. Soc. Proc. 27. 279, vergl. dagegen Hutskins, Halden, Phil. Mag. [5] 24. 325).

Darstellung. Durch Reduktion von MoO_3 mit H bei hoher T. (Berzelius; Wöhler, A. 94. 372; Rammelsberg, P. A. 127. 284). Das verwendete MoO_3 soll nach Debray (C. r. 56. 732) aus Platingefässen sublimirt und durch Umwandlung in NH_4-Salz und Erhitzen in dichtere Form gebracht werden. Man reduzirt zunächst im Tiegel mit zugeleitetem H möglichst weit, sodann mit völlig O-freiem H im Porzellanrohre. Die die Wände berührenden Theile des Mo sind nicht ganz rein. Nach Meyer und Haas (B. 6. 991), auch Liechti und Kempe (A. 169. 344) kann man den kaum vermeidlichen O-Gehalt des Mo durch Glühen in HCl-Strom beseitigen. Von der Pfordten (B. 17. 732) empfiehlt besonders die Darstellung aus MoS_2 oder MoS_3 durch Glühen in trockenem H, die auch im Rose'schen Tiegel ausführbar ist. Auch durch heftiges Glühen von MoO_3 im Kohletiegel wird Mo erhalten (Hjelm, Buchholz), doch hält dieses 4 bis 5% C (Debray, C. r. 46. 1098). Die Reduktion gelingt auch durch Erhitzen von MoO_3 unter Na_2CO_3 auf Kohle bei höchster Löthrohr-T. (Berzelius). Longhlien (Sill. Am. J. [2] 45. 131) erhielt es durch heftiges Glühen von MoO_3 mit KCN und Wöhler (l. c.) durch Erhitzen von Chlorid in H.

Eigenschaften. Das aus MoO_3 oder MoS_3 durch H erhaltene Mo ist ein graues Pulver, welches durch Drücken Metallglanz annimmt. Bei geringem O-Gehalt zeigt es violetten Schimmer, bei S-Gehalt ist es schwärzlich. Debray hält reines Mo für nicht schmelzbar, im Kohletiegel schmilzt es unter C-Aufnahme bei sehr hoher T., ist dann silberweiss, härter als Topas, mit SG. 8,6. Longhlien fand für sein Mo SG. zu 8,56, Buchholz 8,62, Hjelm nur 7,5. Durch Reduktion von Chlorid wurde es als hellstahlfarbene, leicht vom Glase abzutrennende Schicht erhalten. Spez. Wärme (eines C-haltenden) 0,0722 (Regnault). Mo ist luftbeständig, beim Erhitzen an der Luft wird es braun, dann blau, endlich verglimmt es zu weissem MoO_3. H_2O ist ohne Einwirkung (Berzelius); in H_2O-Dampf geglüht, gibt es blaues Oxyd, dann MoO_3 (Regnault, A. ch. 62. 356). Unlösl. in HCl, HFl, verd. H_2SO_4, in kochender Kalilauge. Lösl. in HNO_3, in Chlorwasser, in schmelzendem KOH, KNO_3 (Berzelius). Konz. H_2SO_4 gibt eine grüne Lsg. (v. d. Pfordten), bei etwa 160°, nachdem alles Mo gelöst, wird die Lsg. blau und schliesslich farblos (MoO_3), dabei wird SO_2 entwickelt (Muthmann, A. 238. 131). Stark rothglühendes Mo zerlegt NH_3 in N und H (Tuttle, A. 101. 285). Mo schlägt aus ammoniakalischer Lsg. von Ag-Salzen 6 Atome Ag, aus $AuCl_3$ 2 Atome Au, aus $HgCl_2$, HgCl und Hg, aus Hg_2SO_4 und K_2HgJ_4 Hg, aus den entsprechenden Salzlsgn. Cu, Pt, Pd, Rh theilweise, Pb, Bi, Cd hingegen gar nicht nieder (Smith, Z. anorg. Ch. 1. 360).

AG. 95,9, auf wenigstens 0,5 genau. Meyer-Seubert (AG. der Elemente 1883) berechnet die vorliegenden Bestimmungen wie folgt:

Es ergab die Umwandlung von

MoO_3 in MoO_2 (Svanberg und Struve, J. pr. **44.** 301)	88,8
MoO_3 in Mo_2O_3 (Svanberg und Struve, J. pr. **44.** 301)	90,5
MoO_3 in Mo (Dumas, A. **113.** 32)	95,65
„ (Debray, C. r. **66.** 732)	95,3
„ (Rammelsberg, A. B. **1877.** 573)	96,18
MoO_3 in MoS_2 (Svanberg und Struve)	91,2
MoO_3 in K (Svanberg und Struve)	91,66
MoO_3 in Ag_2MoO_4 (Debray)	95,78
$MoCl_2$ in AgCl (Liechti und Kempe, ber.)	96,23
$MoCl_2$ in MoS_2 (von Meyer, A. **169.** 360)	95,73
$MoCl_4$ in AgCl: 95,60; $MoCl_4$ in MoS_2	96,11
$MoCl_5$ in AgCl: 96,04; $MoCl_5$ in MoS_2	95,79
MoO_2Cl_2 in AgCl (Rose, P. A. **40.** 400)	99,4
„ (Svanberg und Struve)	101,6
MoS_2 in AgCl (Rose)	93,0
„ (Liechti und Kempe) . . 95,73; 95,98;	95,93
MoS_2 in MoO_3 (Svanberg und Struve) 94,7;	92,9
$(NH_4)_4Mo_5O_{17} + 3H_2O$ (!) in MoO_3 (Berlin, J. pr. **49.** 444)	91,98
$PbMoO_4$ in $Pb(NO_3)_2$ (Berzelius, P. A. 8. 23)	95,21

Während einer gewissen Zeitperiode wurde die Zahl 92 ziemlich häufig angewendet, später haben sich (nach MoO_2:MoO_3) Mauro und Panebianco (G. **11.** 501) nochmals für dieselbe ausgesprochen.

Werthigkeit. Mo tritt mit sehr verschiedener scheinbarer W. auf. Der niedrigsten Sättigung entsprechen nach ihrer empirischen Zusammensetzung $MoCl_2$ und $MoBr_2$, doch geht aus deren Verhalten zu verd. Alkalien (wobei ihnen auffallender Weise nur ein Drittel des Halogen entzogen wird) hervor, dass ihnen mindestens die dreifache Formel zukommt. Die höheren O-Verbindungen des Mo lassen sich durch Zn und HCl bis zu Mo_5O_7 entsprechenden Lsgn. reduziren, welche aber an der Luft momentan O absorbiren, bis der Sättigungsgrad Mo_2O_3 erreicht ist. Mo_2O_3 ist auch im H_2O-freien Zustande bekannt und bildet Salze, welche allerdings ziemlich unbeständig sind. $MoCl_3$ und $MoBr_3$ entstehen aus den höheren Halogeniden durch Erhitzen, bei noch höherer T. zerfallen sie aber selbst wieder unter Bildung von Mo_3R_6. Ein entsprechendes Sulfid ist bis jetzt nicht bekannt. Einem vierwerthigen Mo entspricht MoO_2, durch schwach reduzirende Einflüsse aus MoO_3 zu erhalten, auch $MoCl_4$ und $MoBr_4$ sind als recht unbeständige Körper erhalten worden. Berzelius hat noch andere sehr oxydable Salze dargestellt. Hervorzuheben ist die grosse Beständigkeit des MoS_2, eine Form, in welcher Mo auch häufig in der Natur vorkommt. Die höchste bekannte Chlorirungsstufe des Mo ist $MoCl_5$ mit einer dieser Formel entsprechenden D. Dieses gibt aber schon bei geringer Erhöhung der T. Cl ab. Beständiger sind einige sich davon ableitende Oxychloride und ähnliche Oxyfluoride. Von O-Verbindungen finden wir die annähernd entsprechenden Mo_5O_{12} und Mo_3O_8, jedenfalls komplexe Körper, die als Molybdänmolybdate aufgefasst wurden. Die gewöhnlichste O-Verbindung des Mo ist MoO_3, zugleich vielleicht auch die beständigste Verbindung, die man auf sechswerthiges Mo beziehen kann.

Von hierher gehörigen Halogenverbindungen sind nur mehr Oxyhalogenverbindungen dargestellt: ein MoS_3 ist bekannt. Die O-reichste bis nun bekannte Mo-Verbindung ist Mo_2O_7 resp. $KMoO_4$, durch Einwirkung von H_2O_2 auf $K_2Mo_3O_{10}$ gewonnen. Die höchste Valenz 8 kann man dem Mo in dem Doppelsalze eines Oxyfluorides MoO_3Fl_2 und im MoS_4 zusprechen. Mit letzterem korrespondirt H_2MoS_5 und ein Salz K_2MoS_5. H_2MoS_5 wurde als Persulfomolybdänsäure, $HMoO_4$ als Permolybdänsäure bezeichnet. Vorläufig können diese Bezeichnungen beibehalten werden mit dem Vorbehalte, dass sie eben nicht die gleiche Sättigung des Mo ausdrücken. Nach Entdeckung von H_2MoO_5 oder $HMoS_4$ müsste aber die Nomenklatur der höheren Säuren des Mo jedenfalls modifizirt werden. Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass Mo ähnlich dem Cr eine gewisse Tendenz zur Bildung N-haltender Körper (die jedoch nicht genügend untersucht sind) besitzt.

Molybdän und Sauerstoff.

Molybdänmonoxyd $MoO + xH_2O$ ist wahrscheinlich der schwarze Niederschlag, der durch Kochen von $MoCl_2(Cl_4Mo_3Cl_2)$ mit konz. Kalilauge entsteht (Blomstrand, J. pr. **77**. 91).

$\mathbf{Mo_5O_7 = 2Mo_2O_3 + MoO}$. Diesem Oxydationsgrade entspricht eine durch Zn möglichst weit reduzirte Lsg. von Molybdaten in H_2SO_4 oder HCl. Bei der Reduktion wird die Flüss. erst gelb, dann grün, roth, dunkelgrün, schliesslich braunroth. Das letzte Stadium ist schwer zu erreichen, am leichtesten mit 27%iger HCl, wobei schliesslich die Nuance gelb wird. Bei vollständigem Luftabschluss wird nach Zusatz von $MnSO_4$ eine der Umwandlung von Mo_5O_7 in MoO_3 entsprechende Menge $KMnO_4$ verbraucht, bei Luftzutritt wird aber augenblicklich O aufgenommen, bis der Sättigungsgrad Mo_2O_3 erreicht ist, weshalb bei gewöhlichen titrimetrischen Bestimmungen dieses in Rechnung gezogen werden muss (v. d. Pfordten, B. **15**. 1925; dort auch ältere Angaben).

Molybdänsesquioxyd.

Mo_2O_3; MG. 239,68[1]); 100 Thle. enthalten 80,02 Mo, 19,98 O.

Wurde von Berzelius (P. A. **6**. 369) als Oxydul beschrieben, vergl. Blomstrand (J. pr. **71**. 456) und Rammelsberg (P. A. **127**. 285). MoO_3 verliert bei neunstündigem Erhitzen auf die höchste durch eine Berzeliuslampe erreichbare T. im H-Strom die Hälfte des O (Svanberg und Struve, J. pr. **44**. 302). Entsteht durch Erhitzen des Hydroxydes im Vakuum als schwarze, in Säuren unlösl. Masse, durch Digestion von geschmolzenem oder sublimirtem MoO_3 mit Zn und HCl in schwarzen, am Sonnenlicht messinggelben Pseudomorphosen, die nur in konz. H_2SO_4 lösl. sind und sich an der Luft viel rascher oxydiren als das Hydroxyd. Dabei entsteht ein in H_2O unlösl. blaues

---

[1]) Minimum.

Oxyd. Oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft unter schwacher Feuererscheinung (Berzelius l. c.).

$Mo_2O_3.3H_2O = Mo_2(OH)_6$ (bei 100° getrocknet, Blomstrand l. c.) entsteht durch Behandlung von $MoCl_3$ mit KOH, aus mit Zn und HCl oder auch mit Kaliumamalgam reduzirter Lsg. von MoO_3 (vergl. bei Mo_5O_7) durch Ausfällen mit ungenügender Menge von NH_3 (Berzelius l. c.). Mitgefallenes Zn kann durch Ausziehen mit sehr verd. HCl entfernt werden (Blomstrand l. c.). Auch durch Elektrolyse von Ammoniummolybdat in neutraler, schwach alkalischer oder saurer Lsg. (Smith, B. **13**. 751; Smith und Hoskinson, Am. J. **7**. 90; Schucht, Ch. N. **47**. 209). Schwarzer Niederschlag, der sich an der Luft durch allmählige Oxydation oberflächlich rothbraun färbt. Verliert, wenn im Vakuum erh., H_2O und zeigt dann spontane Feuererscheinung, dabei wird kein Gas entwickelt. Schwierig lösl. in Säuren. Die Lsgn. sind schwarz und, wenn konz., undurchsichtig. Unlösl. in KOH und K_2CO_3, aber lösl. im Ueberschuss von $(NH_4)_2CO_3$ (Berzelius). Reagirt langsam mit $AgNO_3$ unter Ausscheidung von Ag (Isambert, C. r. **1875**. 1).

Salze des Mo_2O_3. Die Oxydulsalze (MoR_2) von Berzelius sind amorph oder pulverig, schwarz, ihre Lsgn. schwarz oder purpurfarben, und oxydiren sich langsam an der Luft. Chlorid, Jodid, Fluorid, Nitrat und Sulfat sind lösl., ein basisches Sulfat, ein Kaliummolybdäntartrat schwer lösl. Phosphat, Arseniat, Oxalat, Ferro- und Ferricyanat wurden als Fällungen erhalten.

Molybdändioxyd.

MoO_2; MG. 127,82 [1]); 100 Thle. enthalten 75,02 Mo, 24,98 O.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von H auf mässig erh. (einfache Spiritusflamme) MoO_3 (auch $Hg_2Mo_2O_7$) (Svanberg und Struve, J. pr. **44**. 301; Rose, A. **68**. 374; Rammelsberg, P. A. **127**. 282). Durch Rothglühen von $Na_2Mo_3O_{10}$ in H und Behandlung des Rückstandes mit H_2O, welches Na_2MoO_4 löst (Svanberg und Struve l. c.), oder durch Schmelzen von 3 Thln. $Na_2Mo_3O_{10}$ mit 1 Thl. Zn und abwechselnde Behandlung mit KOH und HCl (Ullik, A. **144**. 227), doch ist dieses Produkt mit etwas $3MoO_2.2ZnO$ vermengt (Muthmann, A. **238**. 114). Man schmilzt im Porzellantiegel mehrere Stunden ein Gemisch von 8 g entwässertem $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, 14 g K_2CO_3 und 7 g B_2O_3 und extrahirt die erkaltete Schmelze mit H_2O (Muthmann l. c.; vergl. Mauro und Panebianco, G. **11**. 501). Das durch Glühen von Ammoniummolybdat für sich (Buchholz) oder von Natriummolybdat mit NH_4Cl (Berzelius, P. A. **6**. 334) erhaltene MoO_2 ist N-haltig (Uhrlaub, P. A. **101**. 624).

Eigenschaften. Undurchsichtig mit violettem Reflex (Muthmann), quadratische Prismen, metall- bis diamantglänzend. SG. 6,44 bei 16° (Mauro und Panebianco). Das Oxyd von Buchholz war dunkel kupferfarben mit SG. 5,666. Dunkelblauviolette Prismen, leitet

---

[1]) Minimum.

die Elektrizität, unlösl. in kochender KOH und HCl (Ullik). Zersetzt H_2O bei Rothglut (Debray, C. r. **45**. 1020).

Hydrat des MoO_2 wird nach Berzelius (l. c.) erhalten durch Fällung einer Lsg. von $MoCl_5$ mit NH_3 oder ebenso aus den braunen Lsgn., welche durch Digestion von überschüssigem Mo mit HNO_3 oder H_2SO_4 und HNO_3 oder auch mit MoO_3 und HCl, endlich aus Molybdaten, HCl und Cu gewonnen werden können. Nach Rammelsberg (P. A. **127**. 290) geht die Reduktion in letzterem Falle bis zu Mo_2O_3; Muthmann erhielt durch Digestion von Mo mit H_2SO_4 nur blaues Oxyd (s. d.), das aber durch Alkalien ebenfalls hydratisches MoO_2 neben Molybdat liefert. Die Fällung durch NH_3 wird in allen diesen Fällen dadurch beeinflusst, dass das Hydroxyd in reinem H_2O lösl. ist und erst bei Gegenwart einer gewissen Menge von Salzen sich aus dieser Lsg. abscheidet. Beim Waschen mit H_2O geht schliesslich alles in Lsg. (auch Muthmann, B. **20**. 989, machte dieselbe Beobachtung), weshalb man besser erst mit Salmiaklsg., dann mit Alk. wäscht, obwohl auch Alk. etwas löst.

Täuschend ähnlich dem Eisenhydroxyd, in viel H_2O zu rostrother Flüss. lösl., die bei langem Stehen gelatinirt und zu dunkelbraunem, dann nicht mehr lösl. Pulver eintrocknet. Die Lsg. röthet Lackmus und wird durch NH_4Cl gefällt. Als feuchter Niederschlag wird es an der Luft oberflächlich zu leichter lösl. blauem Oxyd. Es ist unlösl. in KOH, wlösl. in K_2CO_3, leichter in $KHCO_3$, weshalb ein Salz durch überschüssiges K_2CO_3 nicht gefällt wird. $(NH_4)_2CO_3$ löst leichter als K_2CO_3, die Lsg. scheidet es beim Kochen anscheinend unverändert ab.

Salze entsprechend MoO_2. Diese sind in den rothen Lsgn. des Hydrats in Säuren erhalten. Sie sind sehr unbeständig, die unlösl. geben mit Alkalien an der Luft sehr rasch Molybdate. Chlorid, Sulfat, Silicofluorid sind lösl., amorph, das Fluorid kryst., Kaliumfluorid wlösl. Borat, Arseniat, Ferrocyanat sind Niederschläge. Ueber das Molybdat vergl. beim blauen Oxyde. Das Wolframat zeichnet sich durch seine äusserst intensive Purpurfärbung aus. Die trockenen Salze sind alle fast schwarz (Berzelius, P. A. **6**. 334).

$2MoO_2 + 15H_2O$ nach Krüss (A. **225**. 20) ein aus $NH_4.H.Mo_2S_3O_4$ durch konz. Kalilauge abgeschiedener, olivengrüner Niederschlag.

Molybdänmolybdat.

$Mo_5O_{12} = \overset{IV}{Mo_3}(\overset{VI}{Mo}O_6)_2$ (Muthmann, A. **238**. 117), von Berlin (J. pr. **49**. 447) als Mo_3O_8 beschrieben.

Darstellung. Man erh. 1 Thl. Ammoniummolybdat mit 2 Thln. MoO_3 durch einige Minuten im Platintiegel und extrahirt mit NH_3 (Berlin l. c.), darauf zur Entfernung N-haltender Produkte (Uhrlaub, P. A. **101**. 605) mit kochender konz. HCl (Muthmann l. c.). Wurde von Wöhler und Buff (A. **110**. 275) bei der Elektrolyse von geschmolzenem MoO_3 erhalten. Nach Muthmann entsteht es dabei nicht und war das von Wöhler und Buff angewandte MoO_3 wahrscheinlich

NH_3-haltig. Durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Mo (siehe dieses) wird eine grüne Lsg. erhalten, die nach titrimetrischen Bestimmungen von Muthmann Mo_5O_{12} entspricht.

Eigenschaften. Violettes, glänzendes Pulver oder schwere, kupferfarbene Blättchen. Schon bei dunkler Rothglut flüchtig. Unlösl. in KOH, HCl und verd. H_2SO_4. Konz. H_2SO_4 löst es beim Erwärmen zu grüner Lsg., die unter Entwickelung von SO_2 blau wird. Auch verd. H_2SO_4 löst bei 140° unter Entwickelung von SO_2. Oxydirt sich bei langem Stehen mit lufthaltendem H_2O, ebenso durch HNO_3. Schmelzendes KOH löst unter Gasentwickelung.

Wasserlösliches blaues Molybdänmolybdat.

$Mo_3O_8.xH_2O$ (Muthmann, A. 238. 124).

Historisches. Wurde von Buchholz als molybdänige Säure beschrieben. Berzelius (P. A. 6. 385) untersuchte es genauer und ermittelte die Zusammensetzung durch Zerlegung mit NH_3 zu $MoO_2 + 4MoO_3 = Mo_5O_{14}$; Rammelsberg (P. A. **127**. 290) durch Ueberführung in MoO_3 zu Mo_2O_5. Muthmann, der es nur in Lsg. darstellte, erhielt Mo_3O_8 und zwar aus dem Verhältnisse der zur Oxydation einer gemessenen Quantität desselben nöthigen Menge $KMnO_4$ zu jener, welche nach Reduktion (zu Mo_2O_3) einer gleichen Quantität derselben Lsg. mit Zn und HCl verbraucht wird.

Bildung und Darstellung. Blaue Lsgn. entstehen durch Reduktion von MoO_3 mit H_2S, SO_2, $SnCl_2$ etc., auch durch Kochen mit Traubenzucker immer im ersten Stadium der Einwirkung, umgekehrt bei Oxydation weiter reduzirter Flüss. unmittelbar vor dem Farbloswerden und enthalten daher das O-reiche, farbige Oxyd (Muthmann). Berzelius beobachtete es bei freiwilliger Oxydation von feuchtem MoO_2-Hydrat und stellte es (wie später auch Rammelsberg) durch Fällung von $MoCl_4$ mit Ammoniummolybdat dar. Dieses Produkt ist nach Muthmann nicht rein. Er erhielt eine Lsg. desselben durch Digestion von Mo mit MoO_3 oder besser mit $MoO_3 . SO_3$ (s. d.).

Eigenschaften. Blauer Niederschlag, nur wenig lösl. in H_2O, bleibt auch nach Trocknen an der Luft in H_2O lösl. Die Lsg. ist stark blau und wird durch NH_4Cl theilweise gefällt. Enthält lufttrocken noch H_2O, das beim Erhitzen im Vakuum unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers entweicht. Löst sich in Säuren (zu Salzen?), durch NH_3 zerfällt es in hydratisches MoO_2 und Molybdat (Berzelius l. c.). Blaue Lsg., die durch längere Digestion mit Mo nicht weiter verändert wird. An der Luft wird nur langsam O aufgenommen. Die H_2SO_4-haltige Lsg. gibt beim Eindunsten eine extraktähnliche Masse, welche in Alk. lösl. ist und vielleicht ein Sulfat enthält. Durch Alkalien erfolgt die von Berzelius beobachtete Zersetzung (Muthmann l. c).

Grünes Oxyd, welches Berzelius aus Mo und MoO_3 oder aus blauem Oxyd $MoCl_5$ und NH_3 erhielt und möglicherweise nach MoO_2

$+ 2MoO_3$ (das blaue war nach ihm $MoO_2 + 4MoO_3$) zusammengesetzt auffasste, scheint nach Muthmann ein Gemenge zu sein.

Mo_4O_{11}. Von Schultze (J. pr. [2] **21**. 440) durch Erhitzen von 4 Thln. MoO_3 mit 1 Thl. KJ als kryst., metallglänzendes Oxyd mit schmutzig blauem Strich erhalten.

Mo_5O_{14} ist die Zusammensetzung des Ilsemannits (Höfer, Zeitschr. für Min. **1871**. 566). Nach Muthmann ist das Mineral mit Mo_3O_8 identisch. Mo_4O_{11} und Mo_5O_{14} ist fast genau dasselbe und annähernd gleich Mo_3O_8.

Molybdäntrioxyd.

Molybdänsäure.

MoO_3; MG. 143,78 [1]); 100 Thle. enthalten 66,70 Mo. 33,30 O.

Vorkommen. Als Molybdänit (Molybdänocker, Molybdin).

Bildung und Darstellung. Entsteht bei Oxydation von Mo, Mo-Oxyden und Mo-Sulfiden durch Glühen an der Luft, durch HNO_3 etc. Aus dem NH_4-Salz erhält man MoO_3 durch Glühen an der Luft in dünnen Schichten (Ullik, A. **144**. 205); durch Glühen in einer Platinschale und darauffolgendes 4- bis 5-stündiges Erhitzen auf dunkle Rothglut im O-Strom (Muthmann, A. **238**. 117). Aus Molybdaten werden durch Säuren häufig Polymolybdate gefällt. Durch Kochen von $MgMoO_4 . 7H_2O$ mit sehr überschüssiger HNO_3 oder auch durch Kochen von lösl. MoO_3-Hydrat (s. d.) werden Niederschläge gewonnen, die bei 100° oder über H_2SO_4 getrocknet, aus MoO_3 mit 2,42 bis 2,79% H_2O bestehen (Ullik). Aus den verschiedenen Molybdänmineralien werden als erste Produkte gewöhnlich MoO_3 und das Salz $(NH_4)_6Mo_7 . O_{24} . 4H_2O$ dargestellt.

Aus Molybdänglanz. Durch Rösten in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glas und Sublimation der MoO_3 (Wöhler, A. **100**. 376). Man erh. das gepulverte Material mit Sand gemischt in flachen Eisenschalen, extrahirt mit verd. NH_3, entfernt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium Cu, dampft ab, nimmt neuerdings mit verd. NH_3 auf, filtr. und bringt zur Kryst. (Brunner, D. **150**. 672; Wöhler, prakt. Min. analys.). Man verpufft Moybdänglanz mit KNO_3, nimmt in H_2O auf, reinigt durch Kryst. und fällt mit HNO_3 (Luchs, Arch. Pharm. [3] **93**. 293). Svanberg und Struve (J. pr. **44**. 264) fällen die Lsg. des Ammoniumsalzes mit überschüssigem K_2CO_3, filtr., verdampfen zur Trockene, glühen, extrahiren mit H_2O, bringen wieder zur Trockene und glühen mit S, worauf das reine MoS_2 mit H_2O, zuletzt unter Zusatz von etwas K_2CO_3 ausgelaugt und dann oxydirt wird.

Aus Gelbbleierz. Man reinigt dieses zunächst durch Ausziehen mit sehr verd. HCl, digerirt es sodann mit konz. HCl, trennt vom $PbCl_2$, entfernt durch H_2SO_4 noch etwas Pb, dampft ab, nimmt in NH_3 auf, entfernt den Rest des Pb durch Schwefelammonium und bringt zur Kryst. (Ullik, A. **144**. 205). Man erh. das feingepulverte Mineral

---

[1]) Minimum.

mit 1,25 Thl. konz. H_2SO_4 in Eisen- oder Porzellanschalen bis zur völligen Aufschliessung, nimmt in viel H_2O auf und dampft die Lsg. zuletzt unter beständigem Umrühren ab, bis H_2SO_4 entweicht. Dabei scheidet sich MoO_3 als weisser Niederschlag ab (Elbers, A. 83. 215). Delffs (P. A. 85. 450) schliesst mit HNO_3 auf. Man schmilzt mit gleichviel Na_2CO_3, giesst die Schmelze vorsichtig vom PbO ab, löst in H_2O, reinigt mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$, verdampft mit HNO_3 und entfernt $NaNO_3$ durch Ausziehen mit H_2O (Christl, D. **124**. 398). Die Schmelzoperation greift die Tiegel stark an, weshalb man in eisernen Tiegeln ein Drittel Eisenfeile, in hessischen Tiegeln verkohlten Weinstein zusetzt. In letzterem Falle wird nicht PbO, sondern Pb abgeschieden. Das Natriummolybdat kann auch mit NH_4Cl geglüht werden, wobei ein Gemenge von Mo und MoO_2 etc. erhalten wird, welches nach dem Waschen mit H_2O durch Rösten in MoO_3 verwandelt wird (Elbers, Debray, C. r. **46**. 1098).

Folgende Methoden wurden noch angewendet: Glühen mit Kienruss im Cl-Strom, Ausziehen mit Alk., Abdampfen und Oxydation mit HNO_3 (Buchner und Mahler, A. 83. 320, vergl. auch v. Wich, A. **118**. 43); Schmelzen mit Schwefelleber (Wittstein, J. **1852**. 371); Kochen mit K_2CO_3 und S (Mauriti, Jahrb. der Pharm. 23. 138); Kochen mit NaOH und S oder Behandlung mit NH_3 und S (Wöhler, A. 95. 374). Zur Reinigung des rohen MoO_3 verwandelt man es in das NH_4-Salz und kryst. dieses um; doch kann man H_3PO_4 nur schwierig entfernen, weshalb man diese mit Magnesiamixtur ausfällt. Nach Hundeshagen (Fr. 28. 166) genügt es, durch eine heisse konz. Lsg. des NH_4-Salzes einen kräftigen Luft- oder Dampfstrom zu leiten, es fällt ein weisser Niederschlag, frei von H_3PO_4, den man mit ganz verd. Alk. wäscht. Er ist in NH_3 llösl. und kann eventuell nochmals gleicher Behandlung unterworfen werden. Bei oxydirendem Glühen gibt er dichtes MoO_3.

Regenerirung der aus H_3PO_4-Bestimmungen erhaltenen Rückstände. Man fällt in der Wärme mit Na_2HPO_4, wäscht aus, löst in NH_3, fällt mit Magnesiamixtur und dampft das Filtrat zur Kryst. Die Mutterlauge kommt wieder zu den Rückständen, die Kryst. werden abgewaschen, in 3 Thln. NH_3 gelöst und die Lsg. mit 15 HNO_3 versetzt, um wieder das gewöhnliche Reagens zu erhalten (Uelsmann, Fr. **16**. 52). — Man dampft die wenig H_3PO_4 enthaltenden Filtrate ein und erh. bis zur Verflüchtigung der NH_4NO_3, löst in NH_3, fällt etwa noch vorhandene H_3PO_4 mit Magnesiamixtur, säuert mit HNO_3 eben an und filtr. die ausgeschiedene MoO_3 ab (Fresenius, Quant. Anal. VI. Aufl. **1**. 124; vergl. auch Maschke, Fr. **12**. 380).

Eigenschaften. Weisses, talkähnliches Pulver, in der Hitze citronengelb, schmilzt bei Rothglut zu brauner Flüss. und erstarrt dann strahlig kryst. Sublimirt schon bei Schmelzwärme in glänzenden, dünnen, rhombischen Tafeln oder Nadeln (gemessen, Nordenskjöld, P. A. **112**. 160). SG. 4,50 (Eggertz, J. pr. **79**. 498), (der geschmolzenen) 4,39 bei 21° Schafařik, A. W. **47**. [2] 256; Carnelley, Soc. 33. 273). S. 759° (± 2). Spez. Wärme von geschmolzenem 0,1324 (Regnault), von pulverigem 0,154 (Kopp). Ist ein guter Leiter und wird leicht elektrolysirt (Bleekrode, P. A. [2] 3. 161), vergl. auch bei Mo_5O_{12}. MoO_3 löst sich in 570 Thln. H_2O, leichter in heissem

(Berzelius). Die Lsg. röthet Lackmus und bräunt Curcuma auch in saurer Lsg. (Wittstein, auch Müller, J. **1860**. 159). Nach dem Glühen unlösl. in Säuren, aber lösl. in kochender Lsg. von Weinstein, auch lösl. in schmelzendem $KHSO_4$. Ungeglühtes MoO_3 ist llösl. in Säuren, auch in Lsgn. von B_2O_3 und CrO_3. Die Lsgn. sind im allgemeinen gelb und hinterlassen amorphe Rückstände, vergl. bei MoO_3SO_3, Phosphormolybdänsäure etc. Alkalien lösen auch geglühtes MoO_3. H gibt bei höherer T. MoO_2, bei Rothglut Mo_2O_3, bei Weissglut Mo; CO gibt Mo_5O_{12}, MoO_2 und schliesslich Mo; H_2S bei Glühhitze MoS_2; NH_3 gibt N-haltige Verbindungen (vergl. Mo und N); HCl gibt sublimirendes $MoO_3.2HCl$. Gibt nach Schulze (J. pr. [2] **21**. 441) beim Schmelzen mit Chloriden MoO_2Cl_2 (s. d.) und auch im Luftstrom kein Cl.

$5\mathbf{MoO_3} + \mathbf{H_2O}$ oder $9\mathbf{MoO_3} + 2\mathbf{H_2O}$, das auf nassem Wege bereitete und bei 100° oder bloss über H_2SO_4 getrocknete MoO_3 (s. o.).

$\mathbf{MoO_3} + 2\mathbf{H_2O}$, gelbes Hydrat, scheidet sich manchmal beim Stehen einer salpetersauren Lsg. von Ammoniummolybdat — dem gewöhnlichen Reagens — ab. Gelbe, kryst. Krusten; die Lsg. in H_2O röthet Lackmus und bräunt Curcuma. Lösl. in Säuren. Mit konz. HNO_3 entsteht MoO_3 (Millingk, Gmelin-Kraut, 1881. [2] **2**. 170, auch Parmentier, C. r. **95**. 839).

$\mathbf{MoO_3} + \mathbf{H_2O}$, weisses Hydrat, bildet sich nach Vivier (C. r. **106**. 601) manchmal wie obiges Hydrat, welches auch durch Erhitzen mit dem etwas verd. Reagens in dieses übergeführt werden kann. Kleine Kryställchen. Ullik (l. c.) erhielt es auch einmal durch Zerlegung von $MgMoO_4.7H_2O$ mit HNO_3.

Kolloidales $\mathbf{MoO_3}$. $(MoO_3)_4$ (Sabanejeff) durch Dialyse einer stark salzsauren Lsg. von Natriummolybdat. Gelbe Flüss. von adstringirendem Geschmack, hinterlässt beim Verdunsten einen gummiartigen Rückstand, der erst nach Erhitzen auf Rothglut H_2O-frei ist (Graham, C. r. **59**. 174). Enthält nach Sabanejeff (Ch. C. **1891**. [1] 10) nach fünfwöchentlichem Stehen über H_2SO_4 noch $7H_2O$. Die Löslichkeit in H_2O ändert sich mit dem Grade der Trockenheit. MG. wurde nach der Gefrierpunktserniedrigung = 608 und 631 gefunden. Ullik (A. **144**. 329 und **153**. 373) erhielt lösl. MoO_3 durch genaue Zersetzung von Baryummolybdat (durch Fällung von Na- oder NH_4-Salz mit $BaCl_2$ bei Siedhitze dargestellt), mit H_2SO_4 als farblose, sauer und metallisch schmeckende Lsg., die über H_2SO_4 amorphen, bei längerem Austrocknen immer weniger lösl. werdenden Rückstand hinterlässt. Nach mehreren Monaten enthält er 6,62% H_2O entsprechend $H_2Mo_2O_7$. Bei andauerndem Erhitzen auf 100, 120 oder 160 bis 170° bleiben Rückstände, die den Formeln $H_2Mo_2O_7$, $H_2Mo_4O_{13}$, $H_2Mo_8O_{25}$ entsprechen, bei 250° bleibt MoO_3. Durch Kochen der Lsg. mit H_2O oder H_2SO_4 scheiden sich weisse Niederschläge ab.

Man bezeichnet MoO_3 als „saures“ Oxyd. Allerdings löst sich MoO_3 in Säuren leichter als in H_2O, doch sind von definirten Verbindungen des MoO_3 mit Säuren nur wenige bekannt. Die Molybdänschwefelsäure z. B. kann als $MO_2.SO_4$ (dem Uranylsulfat vergleichbar) aufgefasst werden. Die Verbindungen des MoO_3 mit Metalloxyden leitet man von H_2MoO_4 der „normalen“ Molybdänsäure ab. Ihre Salze besitzen aber geringe Stabilität und grosse Tendenz, Polymolybdate ($R_2MoO_4 + xMoO_3$) zu bilden. Die Konstitution derselben wäre ähn-

lich jener der Polychromate zu denken. Dimolybdate ($R_2Mo_2O_7$) entstehen beispielsweise durch Schmelzen von MoO_3 mit Kalium- oder Natriumsalpeter, Tetramolybdate ($R_2Mo_4O_{13}$) durch Kochen von MoO_3 mit H_2O und Karbonaten, die Lsgn. derselben geben aber beim Verdunsten Kryst. von Trimolybdaten. Noch höhere Polymolybdate entstehen durch Einwirkung stärkerer Säuren. Eine eigenthümliche Beständigkeit zeigen auch Ammonium- und Natriumolybdate der Formel $R_6Mo_7O_{24}$, nach welcher auch das gewöhnliche NH_4-Salz des Handels zusammengesetzt ist. (Dieser Formel nähert sich auch $R_{10}Mo_{12}O_{41}$, vergl. die analogen W-Salze.) In Molybdaten, auch in Di- und Trimolybdaten können ein oder mehrere O-Atome durch S ersetzt werden. Interessante, bisher noch nicht ganz entwirrte Verhältnisse zeigt das Gebiet der sogen. komplexen Molybdänsäuren, deren bekanntester Repräsentant die Phosphormolybdänsäure ist. Zahlreiche derartige Verbindungen, welche ausser MoO_3 noch die verschiedenen Säuren des J, P, As, Sb, auch V, Sn und Si enthalten, wurden dargestellt (vergl. auch die komplexen Säuren des W).

Reaktionen. Molybdate geben in konz. Lsg. mit HCl oder HNO_3 (nicht mit H_2SO_4, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure) häufig weisse Fällungen von Polymolybdaten, lösl. in viel H_2O. H_2S in saurer Lsg. färbt grünlichgelb oder blau und scheidet schliesslich, aber nur schwierig, alles Mo als braunen Niederschlag ab. Dieser ist lösl. in Schwefelammonium; die Lsg. wird durch Säuren nur schwierig, aber bei Zusatz von etwas Zn vollständig, gefällt. Molybdänsulfosalze lösen andere Sulfide, namentlich CuS (Debray, C. r. **96.** 1616), aber auch FeS, HgS, CoS (Storch, B. **1883.** 2015). Ammoniakalische Lsg. von MoO_3 wird durch wenig Schwefelammonium dunkelroth oder (bei 0,08%) rothgelb. Reduktionsmittel geben im allgemeinen blaue, grüne oder braunrothe Lsgn. (vergl. bei Mo_5O_7, MoO_2 und bei blauem Oxyd.) Molybdate geben in Säuren lösl. Niederschläge mit $BaCl_2$, $MgCl_2 + NH_3$ lösl. in NH_4Cl, mit $Pb(NO_3)_2$, $HgNO_3$ gelblichweiss, $AgNO_3$ llösl. in NH_3. Verhalten zu H_3PO_4 etc. vergl. namentlich bei Ammoniumphosphormolybdat. $K_4Fe(CN)_6$ verändert neutrale Molybdate nicht, färbt Trimolybdate hellroth, fällt Tetramolybdate dunkelroth und noch molybdänreichere Molybdate braunroth (Ullik). $K_3Fe(CN)_6$ fällt nur allmählich und in stark saurer Lsg. KCNS färbt saure Lsgn. gelb, fügt man Zn hinzu, so entsteht eine vorübergehende karminrothe Lsg. (noch bei (1 : 300000), die Färbung geht in Ae. über (Braun, Fr. **2.** 36; **6.** 86). Auch nach Zusatz von $SnCl_2$ und KCNS nimmt Ae. eine orangerothe, an der Luft braunroth werdende Färbung an (Braun, Fr. **6.** 86). Kaliumxanthogenat gibt einen hellgelben bis fleischfarbenen Niederschlag, der bald violett wird, bei 1 : 500000 tritt nur eine Rosafärbung ein (Siewert). Gerbsäure gibt in essigsaurer Lsg. noch bei 1 : 400000 blutrothe bis gelbliche Färbung (vergl. Schindler, Fr. **27.** 137). Verhalten zu H_2O_2 vergl. S. 600.

Flammenreaktionen vergl. Bunsen (A. **138.** 287), Farbenreaktionen mit Alkaloiden etc. Levy (C. r. **103.** 1195). Bei der Elektrolyse von Molybdaten entsteht Mo_2O_3 (s. d.). MoO_3 wird bei Gegenwart von Zucker im Lichte rascher blau, als im Dunkeln (Eder, M. **1885.** 500). Oxalmolybdänsäure wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Lichte

blau, so dass damit Papierphotographien erzeugt werden können (Pèchard, C. r. **108.** 1052). Ueber die (bedeutende) Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens von Weinsäure etc. durch Zusatz von Molybdaten vergl. Gernez (C. r. **104.** 783; **106.** 1527; **108.** 942); Landolt (A. B. **1887.** 957).

Spectren. Dem MoO_3 entsprechende Mo-Verbindungen sind im allgemeinen farblos (komplexe Säuren meistens gelb), die niedrigerer Sättigung entsprechenden blau, grün oder roth, doch zeigen sie im Spectrum keine Streifen, sondern nur verschieden weite, einseitige Absorption (von der Pfordten, A. **222.** 157). Die Sulfomolybdate zeigen nach Krüss (A. **225.** 38) einseitige Absorption vom blauen Ende, und zwar um so weiter, je mehr S sie enthalten. Ein Funkenspectrum ist schwer zu erhalten, beschrieben von Thalèn (A. ch. [4] **18.** 202).

Physiologische Wirkung. 1,6 g Ammoniummolybdat wirkt unter Schwächung der Herzaktion tödtlich auf Kaninchen. Bei Hunden wurden durch 3,2 g Erbrechen und Durchfall hervorgerufen. Molybdänwasserstoff (?), der bei Anwendung des Mo in der Zeugfärberei beobachtet wurde, wirkt reizend auf die Schleimhäute (Eulenberg nach Lewin, Toxikologie. **1885.** 161).

Zur quantitativen Bestimmung (vergl. namentlich von der Pfordten, A. **222.** 146 und Muthmann, A. **238.** 111) wird MoO_3 als $PbMoO_4$ oder $HgMoO_4$ abgeschieden, letzteres durch vorsichtiges Glühen in H als MoO_2 oder besser durch heftiges Glühen (im Rose-schen Tiegel) als Mo gewogen. MoO_3 ist zu flüchtig, um direkt geglüht und dann gewogen zu werden, man kann aber nach Zusatz von PbO glühen. Als MoS_3 abgeschiedenes Mo wird als MoS_2 gewogen. Auch durch Erhitzen im Strom von Cl oder HCl kann Mo als Chlorid oder als $MoO_3.2HCl$ geschieden werden. Zur Titration dient $Pb(NO_3)_2$ mit Gerbsäure als Tüpfelindikator (Schindler, Fr. **27.** 137) oder Reduktion mit Zn (vergl. bei Mo_5O_7) oder Erhitzen mit HCl und KJ (vergl. bei MoO_2J).

Anwendung von Mo-Verbindungen. Derzeit wohl ausschliesslich in der analytischen Chemie zur Erkennung und Bestimmung der H_3PO_4 und als Alkaloidreagens. Die Anwendung in der Färberei dürfte eine vorübergehende gewesen sein. Vorschläge in dieser Richtung, welche auf Benutzung des blauen intermediären Oxydes, das Seide luft- und lichtächt färben soll, abzielen, wurden unter anderem gemacht von Bancroft (1818), v. Kurzer (D. **129.** 139), Wagner (D. **205.** 386), vergl. noch Hoffmann (Ber. über die chem. Ind. 1875. **1.** 1018).

[Mo_2O_7]. $2\mathbf{MoO_3} + \mathbf{H_2O_2}$, $\mathbf{HMoO_4}$, Hypermolybdänsäure. Molybdate werden in saurer Lsg. durch H_2O_2 gelb gefärbt (Werther, J. pr. **83.** 195; vergl. Schönn, Fr. 9. 41; siehe I. 437). Die gelbe Substanz geht nicht in Ae. über (Bärwald, Ch. C. **1885.** 424) und scheint bei Gegenwart von viel H_2SO_4 beständiger zu sein, durch Kochen wird die Lsg. nicht entfärbt (Denigès, C. r. **110.** 1007). Verdunstet man eine Lsg. von $MO_3.2H_2O$ in H_2O_2, so bleibt ein amorpher, gelber oder rother Rückstand, der sich in H_2O nicht mehr löst (Péchard, C. r.

112. 720). Die ursprüngliche Lsg. enthält wohl $2MoO_3.H_2O_2$, wie aus der Existenz des Salzes $KMoO_4 + 2H_2O$ (s. d.) folgt. Von Bärwald (l. c.) wurde ein komplizirtes K-, NH_4-, Ba- und Ag-Salz (s. d.) beschrieben (siehe auch Bd. I. S. 437).

Molybdän und Chlor.

Molybdändichlorid.

Chloromolybdänchlorid.

$Cl_4Mo_3Cl_2$ (über die Formel vergl. Blomstrand, J. pr. **77**. 88; **82**. 433); 100 Thle. enthalten 57,55 Mo und 42,45 Cl.

Darstellung. Entsteht durch Erhitzen höherer Chloride des Mo. Man vertheilt $MoCl_3$ in mehrere Schiffchen, die im trockenen Cl-Strom im Verbrennungsofen erh. werden. Das erste Schiffchen enthält Oxychlorid, welches durch Erwärmen mit mässig verd. HNO_3 entfernt werden kann (Liechti und Kempe, A. **170**. 351; vergl. auch Blomstrand, J. pr. **77**. 96). Bildet sich auch beim Erhitzen von Mo mit Hg_2Cl_2 oder in Cl-haltender CO_2.

Eigenschaften. Amorphe, gelbe Masse, luftbeständig und sehr schwer flüchtig. Unlösl. in H_2O, lösl. in Alk. und Ae., llösl. in HCl, H_2SO_4, wlösl. in HNO_3. Verd. Alkalien lösen es mit gelber Farbe, konz. Alkalien scheiden schwarzes $MoO.xH_2O$ ab. Die gelbe, alkalische Lsg. scheidet durch schwache Säuren $Cl_4Mo_3(OH)_2$ Chloromolybdänhydroxyd ab. Durch stärkere Säuren werden Salze dieses Körpers, nach $Cl_4Mo_3R_2$ zusammengesetzt, erhalten. Durch Behandlung von $Cl_4Mo_3Cl_2$ mit HBr oder HJ werden 2Cl durch 2Br oder 2J ersetzt. Alle diese Körper enthalten Cl_4 fester gebunden, so dass es mit $AgNO_3$ nicht fällbar ist. In sauren Lsgn. derselben bringt H_2S keine Fällungen hervor, alkalische werden langsam zerlegt. $K_4Fe(CN)_6$ ist ohne Einwirkung (Blomstrand l. c.).

$Cl_4Mo_3Cl_2 + 3H_2O$, durch Lösen von $Cl_4Mo_3Cl_2$ in mässig verd. HCl und Stehen; dünne, lichtgelbe Schuppen.

$Cl_4Mo_3Cl_2 + 6H_2O$, ebenso, aber durch Abdampfen auf dem Wasserbade; schöne, lichtgelbe, feine Nadeln oder Prismen, lösl. in H_2O, Alk., Ae. Lsgn. in H_2O scheiden leicht Salz mit $3H_2O$ ab. Durch viel H_2O wird $Cl_4Mo_3(OH)_2$ abgeschieden. Nach Liechti und Kempe (l. c.) kryst. in heissem H_2O gelöstes $Cl_4Mo_3Cl_2$ mit $4\frac{1}{2}H_2O$ in wlösl. Nadeln.

$2KCl + Cl_4Mo_3Cl_2 + 2H_2O$. Man löst $Cl_4Mo_3Cl_2$ in KOH, übersättigt mit HCl und dampft ein; strohgelbe Kryst. Dissociirt mit H_2O, aus HCl umkrystallisirbar (Blomstrand, J. pr. **77**. 108).

$2NH_4Cl + Cl_4Mo_3Cl_2 + 2H_2O$, analog dem vorigen.

Chloromolybdänhydroxyd $Cl_4.Mo_3(OH)_2 + 2H_2O$ (Blomstrand) wird aus der alkalischen Lsg. von $Cl_4Mo_3Cl_2$ durch Essigsäure gefällt; lichtgelber, amorpher Niederschlag, unlösl. in H_2O und Alk. Wenn mit kaltem H_2O gewaschen, llösl. in Säuren, sonst schwieriger. Lösl. in KOH.

$Cl_4Mo_3(OH)_2 + 8H_2O$ entsteht manchmal durch Einwirkung von CO_2 der Luft auf obige kalische Lsg.; Kryställchen.

Chloromolybdänbromid $Cl_4.Mo_3Br_2 + 3H_2O$, aus Chlorid und warmer HBr; dünne Schuppen, unlösl. in H_2O und verd. Säuren.

$Cl_4.Mo_3Br_2 + 6H_2O$, ebenso, aber durch Abdampfen; llösl. in H_2O, doch zersetzt es sich damit. Lösl. in Alk. und Ae.

$Cl_4.Mo_3Br.OH + 2H_2O$ fällt durch H_2O aus einer Lsg. von $Cl_4Mo_3Br_2$ in Alk.

$2KBr + Cl_4Mo_3Br_2 + 2H_2O$, Kryst., aus HBr umkrystallisirbar.

$2NH_4Br + Cl_4Mo_3Br_2 + 2H_2O$, analog dem vorigen.

$Cl_4Mo_3J_2 + 3H_2O$ aus einer Lsg. von $Cl_4Mo_3Cl_2$ oder $Cl_4Mo_3(OH)_2$ in heisser HJ; schuppigkryst. Fällung.

$Cl_4Mo_3J_2 + 6H_2O$, ebenso, durch Abdampfen; Prismen, gibt mit heissem H_2O eine J-freie Fällung.

$2KJ + Cl_4Mo_3J_2 + 2H_2O$ aus $Cl_4Mo_3J_2$, KOH und HJ; dunkelrothgelbe Kryst.

$2NH_4J + Cl_4Mo_3J_2 + 2H_2O$, analog dem vorigen.

Molybdäntrichlorid.

$MoCl_3$; 100 Thle. enthalten 47,47 Mo, 52,53 Cl.

Bildung und Darstellung. Durch nicht zu starkes Erhitzen von $MoCl_5$ in H (Blomstrand) oder mit Mo (Berzelius). Man erh. $MoCl_5$ in demselben Glasrohre, in welchem man es dargestellt, vorsichtig auf etwa 250°, während trockener H darüber geleitet wird. Man operire derart, dass, nachdem beinahe alles $MoCl_5$ umgewandelt ist, nochmals etwas unzersetztes $MoCl_5$ über das Produkt sublimirt werden kann. Ist die T. zu hoch, so entsteht leicht etwas $MoCl_2$ und $MoCl_4$.

Eigenschaften. Dem rothen P täuschend ähnlich. Luftbeständig, beim Erhitzen entsteht ein wolliges Sublimat, dann dunkelblauer Dampf, während $MoCl_2$ zurückbleibt. Unlösl. in H_2O, doch wird es beim Kochen damit zersetzt, aus dieser Lsg. fällt dann NaOH braunes Hydroxyd. Fast unlösl. in Alk., unlösl. in HCl, lösl. in HNO_3; mit blauer Farbe in H_2SO_4. Diese Lsg. wird durch Erhitzen oder Zusatz von wenig H_2O grün. NH_3 zersetzt beim Erhitzen lebhaft und gibt eine N-haltige Verbindung (Liechti und Kempe, A. **169**. 350).

Molybdäntetrachlorid.

$MoCl_4$; 100 Thle. enthalten 40,40 Mo, 59,60 Cl.

Geschichtliches. Berzelius erhielt durch gelindes Erhitzen von Mo in Cl (dabei tritt schwache Feuererscheinung auf) ein Chlorid, dem er die Formel $MoCl_4$ beilegte. Auch Blomstrand's (J. pr. **71**. 457) Analysen des so und durch Erhitzen von MoO_3 und Kohle oder von MoS_2 im Cl-Strom erhaltenen Chlorides ergaben dieselbe Formel. Später stellte Debray ebenfalls aus Mo und Cl ein Chlorid dar, dem nach

D. und Analyse die Formel $MoCl_5$ zukommt. Erst 1873 wurde durch Liechti und Kempe die selbständige Existenz von $MoCl_4$ und $MoCl_5$ festgestellt, so dass es etwas ungewiss ist, auf welches Chlorid sich manche ältere Angaben beziehen.

Bildung und Darstellung. $MoCl_4$ entsteht nach: $2 MoCl_3 = MoCl_4 + MoCl_2$. Man erh. $MoCl_3$ in einem Strome trockener CO_2 auf dunkle Rothglut; das als intensiv gelber Dampf sich verflüchtigende $MoCl_4$ wird von der CO_2 weit fortgeführt und wird in einem langen und weiten Glasrohr kondensirt.

Eigenschaften. Braunes, undeutlich kryst. Pulver. Verändert sich an der Luft, sogar in trockener CO_2, auch ist es in derselben nicht unzersetzt flüchtig. Vielleicht zerfällt es spontan in $MoCl_5$ und $MoCl_3$. An der Luft erh. gibt es MoO_2Cl_2 und $MoO_3H_2Cl_2$. Mit H_2O gibt es unter Zischen eine unvollständige braune Lsg., ähnlich mit Alk. und Ae. Die blaugrüne Lsg. in H_2SO_4 wird mit H_2O gelbbraun (Liechti und Kempe, A. **169**. 351).

$3\mathbf{MoCl_4} + 2\mathbf{NH_4Cl} + 6\mathbf{H_2O}$ (?) entsteht durch Verdunsten einer mit $MoCl_4$ ges. Salmiaklsg. über H_2SO_4; grosse, octaëdrische Kryst. An der Luft zu brauner Lsg. zerfliessend. Die Lsg. wird durch NH_3 braun gefällt (Blomstrand, J. pr. **71**. 458).

$\mathbf{MoCl_4.PCl_5}$ entsteht durch Erhitzen von $MoCl_4.2PCl_5$; metallglänzende Masse, lösl. in H_2O mit schwarzer Farbe (Cronander, Bl. [2] **19**. 500).

$\mathbf{MoCl_4.2PCl_5}$ wird aus PCl_5 und $MoCl_4$ oder MoO_2Cl_2 erhalten; bläulich, kryst., lösl. in H_2O mit brauner Farbe (Cronander).

Molybdänpentachlorid.

$MoCl_5$; MG. 272,75; 100 Thle. enthalten 35,16 Mo, 64,84 Cl.

Geschichtliches. Vergl. bei $MoCl_4$.

Darstellung. Man erh. Mo (in Schiffchen) in einer Glasröhre zunächst in einem Strome von HCl gelinde, bis sich kein wolliges Sublimat von O-haltenden Verbindungen mehr bildet, dann in einem O-freien Strom von Cl. Man darf dabei nur gelinde erhitzen, da sonst das $MoCl_5$ theilweise dissociirt (Liechti und Kempe, A. **169**. 345). Debray dest. schliesslich in trockener CO_2, um zurückgehaltenes Cl zu entfernen.

Eigenschaften. Dunkelgrüne Kryst. (Debray). Schwarz und moosgrünlich, wenn MoO_2Cl_2 enthaltend (Liechti und Kempe). Schmilzt bei 194°, siedet bei 268° und bildet dunkelrothen Dampf. SG. des Dampfes (bei 350°) 9,40 bis 9,53, entsprechend $MoCl_5$ (vergl. auch Roth, B. 3. 668). Löst sich unter Aufkochen, aber ohne Gasentwicklung in H_2O zu blauer oder grüner Lsg., die mit Alkalien braunes Hydroxyd (MoO_2) und Molybdat liefert (Debray l. c.). An der Luft gibt es etwas Oxychlorid. Lösl. in Alk. und in Ae. mit grüner Farbe. HCl

löst grün, die Lsg. wird mit H_2O braunroth und gelb. HNO_3 löst farblos, konz. H_2SO_4 blaugrün. Gibt im H-Strom mässig erh. $MoCl_3$ (Liechti und Kempe).

$MoCl_5 . POCl_3$ entsteht durch Erhitzen von 3 Mol. PCl_5 mit 1 Mol. MoO_3 auf 710° im zugeschmolzenen Rohre in grossen, schwarzgrünen Säulen neben einer rothbraunen Flüss. S. 125 bis 127°; siedet unter Zersetzung in $POCl_3$ und $MoCl_5$ bei etwa 170°. Zersetzt sich rasch an der Luft. Lösl. in CS_2, unlösl. in Benzol und Chloroform (Piutti, G. 9. 538).

Molybdänacichloride.

(Vergl. Blomstrand, J. pr. **71**. 449, dort auch ältere Angaben, und Püttbach, A. **201**. 123.)

A. Geringerer Sättigungskapazität als MoO_3 entsprechend. **$Mo_2O_3Cl_4$** entsteht bei Darstellung von $MoOCl_4$ als Nebenprodukt; hellbraunes Sublimat, leicht flüchtig (Püttbach l. c.).

$Mo_3O_3Cl_7$ entsteht durch Ueberleiten von H aus mässig erw. $MoOCl_4$ und Extrahiren des Produktes mit H_2O; braunrothe Nadeln, leicht flüchtig, ohne zu schmelzen, wlösl. in HCl, llösl. in HNO_3 und Alkalien (Püttbach, A. **201**. 134).

$Mo_4O_5Cl_{10}$ ($Mo_2O_3Cl_5$?), braunes Acichlorid, entsteht häufig bei Darstellung von Chloriden des Mo aus O-haltigen Verbindungen. Man leitet Cl über erh. Mo_2O_3, wobei die ersten Partien des Sublimates entfernt werden. Sodann reinigt man durch wiederholte Sublimation in H. Wenn sehr langsam sublimirt, gut ausgebildete, dunkelrothbraune Kryst., schmelzbar, ziemlich leicht flüchtig mit rothbraunem Dampf. Llösl. in H_2O, die Lsg. ist farblos, wird dann grün, schliesslich blau (Blomstrand, J. pr. **71**. 462).

B. MoO_3 entsprechend. **MoO_2Cl_2**, weissgelbes Acichlorid, entsteht durch Erhitzen von Molybdänchloriden an der Luft, manchmal schon in der Kälte, am besten durch Erhitzen von MoO_2 in Cl, auch durch Glühen von MoO_3 und Kohle im Cl-Strom neben anderen Chloriden (Blomstrand, J. pr. **71**. 459, auch Svanberg und Struve u. A.). Auf dem letztgenannten Wege konnte Püttbach (A. **201**. 125) ziemlich reichliche Mengen davon erhalten. Entsteht nicht durch Dest. einer Lsg. von MoO_3 in H_2SO_4 mit NaCl (Rose, P. A. 75. 319). Es entsteht aus MoO_3 durch Einwirkung von PCl_3 neben blauem Oxyd (Michaelis, J. **1871**. 249); von PCl_5 neben Bichlorid (?) (Schiff, A. **102**. 116); durch Glühen mit KCl (Schulze, J. pr. [2] **21**. 441); durch Ueberleiten von dampfförmigem Fe_2Cl_6 neben Fe_2O_3 (Geuther, A. **106**. 240). Gelblichweiss, amorph, schmilzt nur in geschlossenen Gefässen; bei gewöhnlichem Drucke sublimirt es bei niedriger T. in dünnen Blättchen oder moosartigen Aggregaten, doch tritt es unter Umständen in dünnen, quadratischen Tafeln auf, wahrscheinlich bei Gegenwart von braunem Acichlorid (Blomstrand, J. pr. **71**. 468). Llösl. in H_2O, auch Alk. Gibt mit H bei mässig erhöhter T. ein braunes Pulver von MoO_2, ebenso im CO-Strom bei Rothglut (Püttbach l. c.).

$Mo_3O_5Cl_8$ (rothes) entsteht, wenn man violettes $Mo_2O_3Cl_6$ etwas höher als auf die zu seiner Bildung nöthige T. erh. Dabei entsteht etwas $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 nach: $6Mo_2O_3Cl_2 = Mo_3O_5Cl_8 + 5MoOCl_5 + 4MoO_2Cl_2$. Hellrothe Nadeln, luftbeständig, unlösl. in HCl, lösl. in HNO_3, unlösl. in kalter H_2SO_4, darin lösl. beim Erwärmen zu farbloser Lsg.

$Mo_2O_3Cl_6$ (violettes), von Blomstrand manchmal bei Darstellung des grünen Acichlorids erhalten. Entsteht nach Püttbach durch häufiges Umsublimiren (im CO_2- oder H-Strom) von $MoOCl_4$ neben etwas $Mo_2O_3Cl_4$. Ausgezeichnete, dunkelviolette Prismen, schwer flüchtig, ohne zu schmelzen, zerfliesslich, llösl. in H_2O, die Lsg. scheidet einen weissen Niederschlag ab (Blomstrand). An der Luft erh., reagirt es nach: $Mo_2O_3Cl_6 + O = 2MoO_2Cl_2 + Cl_2$ (Püttbach, A. **201**. 131).

$MoOCl_4$ (grünes) mit 37,85 Mo, 55,85 Cl und 6,30 O, zuerst von Blomstrand (J. pr. **71**. 460) erhalten, der diese Zusammensetzung nur andeutet, es aber als $Mo_9O_8Cl_{32}$ beschrieb. Püttbach (A. **201**. 123) erhielt es nach: $2MoCl_5 + 2MoO_2Cl_2 + Cl_2 = 4MoOCl_4$, indem er entsprechende Mengen von Mo und MoO_2 getrennt in einem Rohre im Cl-Strom erh. und dann das gebildete $MoCl_5$ im Cl-Strom über das aus dem MoO_2 entstandene MoO_2Cl_2 sublimirte. Blomstrand stellte sein Präparat durch Ueberleiten von Cl über mässig erw. MoO_2 dar, wobei das Produkt erst aufgefangen wurde, als sich rein blutrothe Dämpfe zeigten. Durch mehrmalige Sublimation wurde es gereinigt. Dunkelgrüne Krystallbündel oder Schuppen mit metallischem, grünem Schimmer. Scheint sich im direkten Sonnenlichte zu zersetzen. Schmilzt und verdampft unter 100°. Ganz wenig H_2O gibt unter heftiger Einwirkung eine grüne Lsg., die durch etwas mehr H_2O blau wird und mit noch mehr H_2O einen blauen Niederschlag gibt (Blomstrand). Bei höherer T. gibt es $Mo_2O_3Cl_6$. Gibt mit H bei seiner Verdampfungs-T. $Mo_3O_3Cl_7$; leitet man mit Dämpfen von $MoOCl_4$ beladenen H durch ein schwach glühendes Rohr, so entsteht Mo, MoO_2Cl_2, $MoCl_2$ (Püttbach).

Salzsaure Molybdänsäure $MoO_3.2HCl(MoO_2Cl_2.H_2O = MoO(OH)_2Cl_2?)$ entsteht aus MO_3 und HCl-Gas bei 150 bis 200°; weiss, kryst., sehr flüchtig, nur in HCl-Atm. unzersetzt sublimirbar. Llösl. in H_2O, die Lsg. gibt beim Abdampfen amorphes MO_3 (Debray, C. r. **46**. 1101).

Molybdän und Brom.

Molybdändibromid, Bromomolybdänbromid $Br_4Mo_3Br_2$ (Ueber die Formel vergl. Blomstrand, J. pr. **77**. 89; **82**. 437.) entsteht durch Glühen von $MoBr_3$. Man glüht Mo in Br-Dampf und schlämmt die wenigstflüchtigen Antheile mit H_2O, um Mo zu entfernen (Blomstrand l. c.). Es entsteht dabei vorzüglich bei hoher T. und in mit Br beladener CO_2. Bei lufthaltendem Br entstehen höhere Bromide und Oxybromide (Atterberg, J. **1872**. 260). Gelbrothe Masse, feuerbeständig (über einer Berzeliuslampe), unlösl. in H_2O, in HCl, in HNO_3,

auch in Königswasser. Verhält sich gegen verd. und konz. Alkalien analog wie Mo_2Cl_6 (s. d.).

Bromomolybdänhydroxyd und dessen Salze (Blomstrand, Atterberg). $\mathbf{Br_4Mo_3(OH)_2 + 6H_2O}$ wird aus Lsgn. von $Br_4Mo_3Br_2$ in verd. Alkalien durch verd. Säuren abgeschieden.

$\mathbf{Br_4Mo_3(OH)_2 + 8H_2O}$, ebenso durch NH_4Cl oder durch blosses Stehen an der Luft; nahezu würfelförmige Rhomboëder. Beide Hydrate sind bei 90° H_2O-frei, bei hoher T. bleibt $\mathbf{Br_4Mo_3O}$.

Brommolybdänchlorid $Br_4Mo_3Cl_2 + 3H_2O$, schweres, gelbes Pulver, wird durch Kochen mit H_2O langsam zerlegt.

$\mathbf{Br_4Mo_3Br_2 + 3H_2O}$.

$\mathbf{Br_4Mo_3J_2 + Br_4Mo_3(OH)_2 + 8H_2O = Br_4Mo_3OHJ + 4H_2O}$.

$\mathbf{Br_4Mo_3Fl_2 + 3H_2O}$, gelbes, unlösl. Pulver, gibt mit HS_2 Brommolybdänhydroxyd.

$\mathbf{Br_4Mo_3SO_4 + 3H_2O}$ entsteht durch Kochen von $Br_4Mo_3(OH)_2$ mit wenig H_2SO_4; gelbes Pulver, unlösl. in H_2O, lösl. in viel überschüssiger H_2SO_4.

$\mathbf{Br_4Mo_3(H_2PO_4)_2}$, gelbes Pulver, wird durch H_2O zerlegt.

$\mathbf{Br_4Mo_3(C_2O_4) + 4H_2O}$, dunkelgelber, kryst. Niederschlag.

$\mathbf{Br_4Mo_3(CrO_4) + 2H_2O}$, Niederschlag.

$\mathbf{Br_4Mo_3(MoO_4) + 2H_2O}$.

Molybdäntribromid $MoBr_3$. Man leitet Br-Dampf über mässig erh. Mo oder über MO_2 und Kohle. Zunächst entsteht etwas Oxybromid, dann sublimirt $MoBr_3$ in leicht die Röhren verstopfenden, schwärzlichgrünen, verfilzten Nadeln. Daneben entsteht etwas leichter flüchtiges $MoBr_4$. Schwierig resublimirbar, da es dabei theilweise in Mo_3Br_6 und Br fällt. Unlösl. in H_2O, Säuren oder verd. Alkalien. Durch konz. Alkalien entsteht $Mo_2O_3.H_2O$ (Blomstrand, J. pr. 82. 435).

Molybdäntetrabromid $MoBr_4$ entsteht in geringer Menge neben $MoBr_3$ (s. d.) in etwas flüchtigeren, schwarzen Nadeln; schmelzbar, zerfällt beim Sublimiren theilweise in Mo_3Br_6 und Br, zerfliesslich. Die Lsg. in H_2O ist gelbbraun und gibt mit Alkalien rostbraunes $Mo_2O_3.H_2O$ (Blomstrand, J. pr. 82. 434).

Molybdänacibromid MoO_2Br_2 entsteht durch Erhitzen von MoO_2 in Br-Dampf. Man schmilzt MoO_3 mit B_2O_3 oder H_3PO_4 und erh. die gepulverte Schmelze mit KBr (Blomstrand). MoO_3 führt auch bei Gegenwart von O viele Bromide in Molybdat über unter Bildung von MoO_2Br_2 (Schulze, J. pr. [2] 21. 44). Gelbrothe Krystallschuppen oder, wenn in ein erwärmtes Rohr sublimirt, deutlichere Tafeln, zerfliesslich, llösl. in H_2O unter schwacher Erwärmung zu farbloser Lsg. (Blomstrand).

Molybdän und Jod.

Hydratisches MoO_2 löst sich nach Berzelius in HJ zu rother Lsg., die beim Verdunsten einen kryst. Rückstand hinterlässt.

$\mathbf{MoO_2J}$ entsteht nach Mauro und Danesi (Fr. 20. 507) aus Molybdaten, HCl und KJ nach: $MoO_3 + 2JH = MoO_2J + H_2O + J$, welche Reaktion zur titrimetrischen Bestimmung von Mo dienen kann. Die resultirende tiefrothe Flüss. gibt nach Entfernung des J eine wie

$K_2Cr_2O_7$ gefärbte Lsg., welche mit NH_3 hydratisches MoO_2 und Molybdat liefert.

Molybdänjodsäure $H_3JMoO_8 + H_2O = (HO)_2.JO.OMoO_2.OH + H_2O$ entsteht durch Einwirkung verd. H_2SO_4 in berechneter Menge auf ein äquimolekulares Gemenge von Baryumjodat und -molybdat in gelinder Wärme; amorph, in H_2O llösl. (Blomstrand, J. pr. [2] 40. 324).

$KJO_3.MoO_3 + 2H_2O$ oder $(KO.HO)JO.OMoO_2.OH + H_2O$. Jodsäure wird bei Gegenwart von HNO_3 in einer Lsg. von Na_2MoO_4 gelöst und eine konz. Lsg. von KNO_3 zugefügt; farbloser Niederschlag mikroskopischer Nadeln, in H_2O wlösl. Ganz analog entsteht

$NH_4JO_3.MoO_3.H_2O$ oder $(NH_4O.HO)JO.OMoO_2.OH$. In H_2O noch weniger lösl. als das K-Salz, sonst sehr ähnlich.

Die Zusammensetzung der durch Thallium- und Bleisalzlsgn. in Lsgn. der freien Molybdänsäure erhaltenen rein weissen und amorphen Fällungen entsprach nicht der erwarteten (siehe bei Blomstrand l. c.).

Molybdänüberjodsäuren. Blomstrand (Z. anorg. Ch. 1. 10 bis 50) hat komplexe Verbindungen der Ueberjod- und Molybdänsäure von der allgemeinen Zusammensetzung $H_5JO_6(MoO_3)_x$ dargestellt, theils im freien Zustande, theils in Form der Salze, worin $x = 1, 4, 6$. Da er dem J in der Gruppe der Halogene eine ähnliche Stellung zuweist, wie dem P in der Stickstoffgruppe, nur mit dem Unterschiede, dass J die maximale Valenz 7, P aber nur 5 bethätigt, so betrachtet er folgerichtig die Molybdänperjodsäuren als Analoga der Phosphormolybdänsäuren. Die Unterschiede in beiden Reihen von Verbindungen sind ausser durch die geringere W. des P noch bedingt durch die Fähigkeit des letzteren, die Bildung längerer Molybdänsauerstoffketten zu veranlassen. So steht z. B. der dreibasischen Duodeciphosphormolybdänsäure $H—O—PO\!<\!\begin{matrix}(MoO_3)_5—MoO_2—OH\\(MoO_3)_5—MoO_2—OH\end{matrix}$ die fünfbasische Hexamolybdänüberjodsäure $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!JO\begin{matrix}/\,OMoO_2—OMoO_2—OH\\—OMoO_2—OMoO_2—OH\\\backslash\,OMoO_2—OMoO_2—OH\end{matrix}$ gegenüber. Die Konstitution der gegen Alkali vierbasischen Tetramolybdänperjodsäure liesse sich durch $\begin{matrix}HO\diagdown\\HO—\\HO\diagup\end{matrix}JO\begin{matrix}OMoO_2—OMoO_2—OH\\OMoO_2—OMoO_2—OH\end{matrix}$, die der Monomolybdänperjodsäure durch $(HO)_4JO—OMoO_2—OH$ ausdrücken. Letztere Säure ist gegen NH_3 dreibasisch.

Hexamolybdänüberjodsäure ist in der durch Einwirkung von H_5JO_6 auf $3Ba(MoO_3)_2$, $3H_2SO_4$ und H_2O erhaltenen Lsg. enthalten, denn es lässt sich daraus das entsprechende Ca-Salz gewinnen.

Die Lsg. hinterlässt beim Verdampfen einen amorphen, durchscheinenden Rückstand.

$K_5JO_6(MoO_3)_6 + 6H_2O$ (die Analysen stimmen besser für $K_5JO_6(MoO_3)_6 + K_4HJO_6(MoO_3)_6 + 12H_2O$). Wie das Na-Salz darzustellen, nur mit etwas geringerer Menge K_2CO_3 als das Verhältniss $KJO_4 : 6MoO_3 : 2K_2CO_3$ fordert. Grosse, glänzende Prismen des asymmetrischen Systems (gemessen), schwerer lösl. als das Na-Salz.

$Na_5JO_6(MoO_3)_6 + 17H_2O$ neben dem nachfolgenden Salze, aber als Hauptprodukt beim Erhitzen von $Na_2H_3JO_6 + 6MoO_3 + Na_2CO_3$ unter

H_2O und Abdampfen der Lsg. erhalten, rhomboëdrische Kryst. (gemessen), leicht lösl. Davon durch Auslesen zu trennen

$Na_5JO_6(MoO_3) + 13H_2O$, gelbliche Tafeln des asymmetrischen Systems. Diese Na-Salze geben Fällungen mit: $BaCl_2$ sofort, kryst.; mit $SrCl_2$ erst nach einiger Zeit, kryst.; Bleizucker stark, amorph; $AgNO_3$ deutlich kryst.; $MnCl_2$ und $ZnCl_2$ erst nach einiger Zeit in Form kryst. Krusten, untermischt mit Flocken; NH_3 kryst. Keine Fällung mit $CaCl_2$, $HgCl_2$, $CuCl_2$.

$Li_5JO_6(MoO_3)_6 + 15H_2O$, rhomboëdrisch (gemessen) neben

$Li_5JO_6(MoO_3)_6 + 9H_2O$, prismatisch, aus $H_5JO_6 + 6MoO_3 + 2\frac{1}{2}Li_2CO_3$ durch Erhitzen unter H_2O.

$(NH_4)_5JO_6(MoO_3)_6 + 6H_2O$, anscheinend dimorph; vierseitige, durchsichtige Tafeln, isomorph mit dem K-Salze und sechsseitige, rhombische Krystallblätter von scheinbar rhombischem Bau. Beide Formen gemessen. Wird aus dem Natriumhexamolybdänperjodat durch Umsetzung mit NH_4NO_3 gewonnen Löslichkeit ähnlich der des K-Salzes.

$Ca_5[JO_6(MoO_3)_6]_2 + 26H_2O$ aus der freien Säure und $CaCO_3$ erhalten. Scheidet sich erst aus sehr stark konz. Lsg. in undeutlich ausgebildeten undeutlichen Kryst. aus.

$Ca_2HJO_6(MoO_3)_6 + 10H_2O$ entsteht, wenn man H_5JO_6 mit $6MoO_3$ und $2\frac{1}{2}CaCO_3$ unter H_2O erh., noch bevor alles gelöst ist, filtr. und abdampft. Glänzende, dünne Prismen, schwieriger lösl. als das normale Salz.

$Sr_2NaJO_6(MoO_3)_6 + 10H_2O$ durch Fällung einer Lsg. des Na-Salzes mit $SrCl_2$; Krystallkrusten von aneinandergefügten, kleinen Prismen.

$Ba_9Na_2[JO_6(MoO_3)_6]_4 + 28H_2O$ wird aus konzentrirteren Lsgn. des Na-Salzes mittelst $BaCl_2$ als sofort entstehender Niederschlag mikroskopischer, dünner Prismen erhalten; sehr wenig lösl.

$MnNa_3JO_6(MoO_3)_6 + 16H_2O$ aus dem Na-Salze und $MnCl_2$; rhomboëdrische, fast farblose, kleine Kryst.

Tetramolybdänüberjodsaures Ammonium $(NH_4)_4HJO_6(MoO_3)_4$ scheidet sich auf Zusatz von NH_3 zur konz. Lsg. des Ammoniumhexamolybdänperjodats als kryst. Fällung ab. Aus wässeriger Lsg. grössere prismatische Kryst.

Ammoniumnatriummonomolybdänperjodat $(NH_4)_2NaH_2JO_6MoO_3 + 8H_2O$ oder $(NH_4O)_2JO(OH)_2.O.MoO_2.ONa + 8H_2O$ entsteht als kryst. Niederschlag bei tropfenweisem Zusatz von NH_3 zur konz. Lsg. des Natriumhexamolybdänperjodats. Nach dem Umkryst. dünne, vierseitige Tafeln, asymmetrisch, sehr ähnlich den Kryst. der K- und Na-Salze der Hexasäure, jedoch nicht isomorph mit diesen. In H_2O wlösl. Wurde auch durch Erhitzen von $Na_2H_3JO_3 + MoO_3 + \frac{1}{2}Na_2CO_3$ mit H_2O und Zusatz von NH_4NO_3 nach eingetretener Lsg. gewonnen.

$18K_2O.J_2O_7.52MoO_3.50H_2O$.

$7K_2O.2J_2O_7.24MoO_3.33H_2O$.

Die Darstellung von komplexen Molybdänüberjodsäuren mit 2, 3 und mehr als $6MoO_3$ für je 1 Mol. Ueberjodsäure vermochte Blomstrand nicht zu bewerkstelligen.

Molybdän und Fluor.

Nur die Oxyfluoride und deren Doppelsalze sind eingehender studirt.

[**$MoFl_3$**.] Die aus den Mutterlaugen von $MoOFl_3.2KFl.H_2O$ (s. w. u.) durch Abdampfen zu erhaltenden violetten Kryställchen entsprechen vielleicht diesem Fluorid. Auch Berzelius erhielt aus der unkrystallisirbaren Lsg. von Mo_2O_3 in HFl schwerlösl. Abscheidungen durch KFl (flockig), NaFl (kryst.), NH_4Fl (flockig).

[**$MoFl_4$**.] Die Lsg. von hydratischem MoO_2 in HFl gibt beim Verdunsten schwarze Kryställchen, welche mit rother Farbe in H_2O lösl. sind. Die Lsg. gibt schwerlösl. Abscheidungen mit KFl (Berzelius). Gladstone (Ch. N. 2. 99) erhielt aus in HCl gelöstem MoO_2 durch HFl einen weissen Niederschlag, welcher Mo, Cl und Fl, aber kein H_2O enthielt. Mauro und Panebianco (B. **15**. 2510) erhielten hierher gehörige Verbindungen aus hydratischem MoO_2 und verd. Lsgn. von KFl.HFl oder aus konz. Lsgn. von $NH_4Fl.HFl$ als rothbraune Kryst.

[$MoFl_5$ entsprechend.] **$MoOFl_3.2KFl.H_2O$**, aus einer heissen konz. Lsg. von KFl.HFl und $MoCl_5$ oder hydratischem MoO_2, in letzterem Falle neben einer rothen Mutterlauge erhalten (siehe $MoFl_3$). Auch durch Elektrolyse von $MoO_2Fl_2.2KFl.H_2O$. Grünblaue, glänzende Blätter, monoklin (gemessen), lösl. in Säuren mit blauer Farbe, in H_2O unter Zersetzung mit rothbrauner. Reduzirt $KMnO_4$ und ammoniakalisches $AgNO_3$.

$3MoOFl_3.5KFl.H_2O$ aus obigem Salz durch Lösen in HFl und Konzentriren; blaue, glänzende Nadeln, hexagonal, in H_2O unter Zersetzung lösl. (Mauro, G. **19**. 179).

$MoOFl_3.2NH_4Fl$. Man löst $MoO_2.H_2O$ in HFl, versetzt mit NH_3, bis die Lsg. rothgelb, und wieder mit HFl, bis sie eben wieder grün ist, und dampft ein. Oder man elektrolysirt stark fluorwasserstoffsaure Lsg. von $MoO_2Fl_2.3NH_4Fl$; himmelblaue bis grüne Kryst., isomorph mit $MoO_2Fl_2.2NH_4Fl$ und den entsprechenden Niobverbindungen (Mauro l. c.).

$3MoOFl_3.5NH_4Fl.H_2O$, aus obigem Salz durch Lösen in HFl und Konzentriren erhalten; kleine, glasglänzende, himmelblaue, hexagonale Kryställchen (Mauro l. c.).

$MoOFl_3.ZnFl_2.6H_2O$ (Mauro, Z. anorg. Ch. 2. 25), blaue Kryst.

$MoOFl_3.CuFl_2.4H_2O$, blaue Kryst. (gemessen, Mauro, Z. anorg. Ch. 2. 25). Siehe im Original insbesondere die interessante Aufzählung isomorpher Verbindungen.

[$MoFl_6$ entsprechend.] **MoO_2Fl_2** entsteht nach Schulze (J. pr. [2] **21**. 442) beim Glühen von MoO_3 mit Fluoriden (Kryolith, Fluorblei) in einem Strome von CO_2 oder O; weisses, schwach bläuliches, unkryst. Sublimat, verdampft bei gelindem Erhitzen. Zersetzt sich an der Luft in HFl und MoO_3. Doppelverbindungen von MoO_2Fl_2 mit Fl-Metallen wurden zuerst von Berzelius erhalten, von Delafontaine (Arch. sc. phys. nat. 30. 240) in grösserer Anzahl eingehender untersucht.

$MoO_2Fl_2.KFl.H_2O$, durch Auflösen von $MoO_2Fl_2.2KFl.H_2O$ oder eines sauren Kaliummolybdates in HFl und Abdampfen erhalten; durch-

sichtige, seideglänzende Prismen. Gibt bei allmählichem Erhitzen an der Luft $K_2Mo_2O_7$, bei raschem entweicht ein Molybdänfluorid.

$MoO_2Fl.2KFl.H_2O$. Man löst MoO_3 in HFl und fügt KFl hinzu. Man löst K_2MoO_4 in etwas überschüssiger HFl (Berzelius, Delafontaine). Borsäureähnliche, glänzende Schuppen, triklin (gemessen Marignac, scheint krystallographische Aehnlichkeit mit der entsprechenden W-Verbindung zu besitzen). Luftbeständig, geht beim Schmelzen an der Luft in K_2MoO_4 über, llösl. in heissem H_2O.

$MoO_2Fl_2.2NaFl + {}^1/_2 H_2O$ aus Na_2MoO_4 und HFl; Krusten (Delafontaine).

Ueber Doppelverbindungen von MoO_2Fl_2 mit NH_4Fl, auch Erörterung ihrer krystallographischen Beziehungen vergl. Mauro (Mem. Ac. d. Lincei [4] 4. 481; G. 18. 120; 19. 179; 20. 109), welcher die folgenden Verbindungen beschrieb, mit denen die von Delafontaine (l. c.) dargestellten und anders formulirten identisch sind.

$MoO_2Fl_2.NH_4Fl$, monoklin (Mauro).

[**$MoO_2Fl_2.NH_4Fl + H_2O$**], rhombisch (Delafontaine).

3**$MoO_2Fl_2.5NH_4Fl + H_2O$**, hexagonal (Mauro).

$MoO_2Fl_2.2NH_4Fl$, „normales“ Salz, orthorhombische Täfelchen (Mauro).

[**$MoO_2Fl_2.2NH_4Fl + H_2O$**], sechsseitige Täfelchen (Delafontaine).

$MoO_2Fl_2.3NH_4Fl$ aus gewöhnlichem Ammoniummolybdat, NH_4Fl und HFl; orthorhombische Prismen (Mauro).

$MoO_2Fl_2.4NH_4Fl + (NH_4)_2MoO_4$ $= 2MoO_2Fl_2.NH_4Fl(NH_4)_2O$, octaëdrisch (Mauro).

$MoO_3.2NH_4Fl$ aus $MoO_2Fl_2.3NH_4Fl$ und NH_3 als mikrokryst. Niederschlag, prismatische Kryst. (Mauro).

$MoO_2Fl_2.ZnFl_2.6H_2O$, durch Lösen von Zn oder ZnO und MoO_3 in HFl; hexagonale Kryst., isomorph mit $TiFl_4.ZnFl_2.6H_2O$. Gibt bei raschem Erhitzen ZnO, bei langsamem $ZnMoO_4$ (Delafontaine).

$MoO_2Fl_2.CdFl_2.6H_2O$, analog dem vorigen.

$MoO_2Fl_2.CoFl_2.6H_2O$, gut ausgebildete Kryst., isomorph mit $SiFl_4.CoFl_2.6H_2O$.

$MoO_2Fl_2.NiFl_2.6H_2O$, isomorph mit dem Co-Salz.

$MoO_2Fl_2.CuFl_2.4H_2O$, himmelblaue Kryst., isomorph mit $MoOFl_3.CuFl_2.4H_2O$ (Mauro, Z. anorg. Ch. 2. 25).

[$MoFl_8$ entsprechend.] **$MoO_3Fl_2.KFl + H_2O$** aus $MoO_2Fl_2.2KFl.H_2O$ durch Auflösen in H_2O_2 und Abkühlen der gelben Lsg.; gelbe Blättchen, luftbeständig, wlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O. Bei 100° entweicht H_2O, dann O. Reduzirt $KMnO_4$ unter Entwickelung von O A. Piccini, Rendic. Ac. d. Linc. 7. 267).

Molybdän und Schwefel.

Molybdändisulfid MoS_2 mit 59,99 Mo und 40,01 S, findet sich mineralisch als Molybdänglanz. Die beim Glühen beständigste S-Verbindung des Mo. Auch beim Glühen von MoO_3 mit S oder H_2S (Scheele) oder beim Glühen von Kaliummolybdat mit S (Svanberg und Struve).

In Täfelchen von den Formen des Molybdänglanzes erhalten von de Schulten (Bl. Soc. fr. Minéral. **12.** 527) durch Schmelzen von K_2CO_3 mit S und MoO_3. Schwarzes, glänzendes Pulver, graphitähnlich, SG. von natürlichem Molybdänglanz 4,44 bis 4,9; von künstlichem Molybdänglanz 5,06 (Schulten), unschmelzbar, spez. Wärme (des natürlichen) 0,1067 (Neumann), (des künstlichen) 0,1233 (Regnault). Wird durch starkes Glühen in H vollständig zu Mo reduzirt (v. d. Pfordten, B. **17.** 731). Wird beim Glühen in H_2O-Dampf zersetzt (Regnault, A. ch. **62.** 385), auch durch Cl, schwieriger durch Br (Blomstrand). Vergl. bei Darstellung von Mo-Verbindungen.

Molybdäntrisulfid MoS_3 mit 49,99 Mo und 50,01 S, entsteht durch Zerlegung von Sulfomolybdaten mit Säuren. Man sättigt Alkalimolybdat mit H_2S oder versetzt mit Ueberschuss von Schwefelammonium, fügt H_2SO_4 hinzu und kocht. Rothbrauner Niederschlag, nach dem Trocknen schwarzbraun, etwas lösl. in H_2O. Gibt beim Erhitzen MoS_2. Schwierig lösl. in KOH, leicht in K_2S (Berzelius, P. A. **7.** 429). Im H-Strom erh., gibt es Mo (v. d. Pfordten, B. **17.** 731). Kolloïdes Molybdänsulfid: Winninger (Acad. belge [3] **15.** 390). Ueber Sulfomolybdate vergl. bei K_2MoS_4, Mo und Na, Mo und NH_4, Mo und Ba.

Molybdäntetrasulfid MoS_4 mit 42,85 Mo, 57,15 S entsteht durch Zersetzung von H_2MoS_5 mit Mineralsäuren. Man löst $K_2Mo_2O_7$ (durch Schmelzen von 30 MoO_3 mit 14,4 K_2CO_3) in 120 ccm kochendem H_2O, filtr. vom ungelösten, verd. mit 350 ccm H_2O, übersättigt bei 15° mit H_2S, erw. auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung von blutrothen Kryst. von $KHMoS_5$, deren Menge sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehrt. Gleichzeitig scheiden sich schwarzes MoS_2 und MoS_3, auch gallertige Sulfomolybdate ab. Man schüttelt mit 8 bis 9 l eiskaltem H_2O, dekantirt nach 12 Stunden, filtr. und wäscht mit kaltem H_2O, bis das Filtr. durch HCl nicht mehr schwarz, sondern roth (H_2MoS_5) gefällt wird. Endlich extrahirt man mit H_2O von 30 bis 40° und fällt diese $KHMoS_5$-haltende Lsg. (aber ohne die letzten Auszüge) mit HCl. Der Niederschlag wird mit H_2O, Alk., CS_2 gewaschen, bei 60° getrocknet, nochmals mit CS_2 extrahirt. Bei 100° im H_2S-Strom getrocknet, hält er noch 6% H_2O, bei 140° ist er MoS_4. Ausbeute 15 bis 25%. Es verlaufen folgende Reaktionen: $K_2Mo_2O_7 + 7H_2S = K_2Mo_2S_7 + 7H_2O$; $K_2Mo_2S_7$ zerfällt theilweise in $K_2MoS_4 + MoS_3$ und gibt auch mit H_2S: $KHMoS_5 + KSH + MoS_2$; $KHMoS_5 + HCl = KCl + H_2S + MoS_4$. Kann auch, aber nur in geringer Menge, aus MoS_3 und K_2S erhalten werden. Dunkelzimmetbraunes Pulver. Oxydirt sich etwas an der Luft. Löst sich in H_2SO_4 mit röthlichgelber Farbe, in K_2S schön roth (Krüss, A. **225.** 40, vergl. auch Berzelius, P. A. **7.** 261).

Persulfomolybdänsäure H_2MoS_5 wird durch Fällung einer wässerigen Lsg. von $KHMoS_5$ (vergl. bei MoS_4) mit verd. Essigsäure, Waschen mit H_2O, Alk., Ae., CS_2 und H_2O-freiem Ae. und Trocknen im Vakuum erhalten. Feucht rothbraun, trocken braunroth, unlösl. in H_2O, Alk., Ae., Essigsäure, durch HCl entsteht allmählich MoS_4 und H_2S, H_2SO_4 löst es rothgelb. Beim Erhitzen unter Luftabschluss auf 140° bleibt MoS_4 an der Luft unter Feuererscheinung MoO_3. NH_3 löst es nicht, NaOH leicht beim Kochen unter Zersetzung. KSH löst es zu $KHMoS_5$, K_2S vielleicht zu K_2MoS_5. Beim Kochen erfolgt Abscheidung von MoS_3

und S (Krüss l. c.). Vergl. noch $KHMoS_5$. Berzelius (vergl. auch dessen Lehrbuch) beschrieb viele durch Fällung von K_2MoS_5 mit Metallsalzen erhaltene Persulfomolybdate. Diejenigen des Ba, Mg, Zn, Sn, Pb, Cu, Ag, Hg, Ce, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, U, Pt sind braunrothe oder dunkelbraune, unlösl. Fällungen. Das Ca-Salz fällt auf Zusatz von Alk., das Li-Salz ist ein hellgelbes, kryst. Pulver. Nach Krüss sind sie Gemenge.

Molybdänschwefelsäure $MoO_3.SO_3$ ($MoO_2.SO_4$) entsteht durch Abdampfen einer Lsg. von MoO_3 in H_2SO_4 (Schultz-Sellack, B. **4.** 14). Man sättigt siedend heisse konz. H_2SO_4 mit MoO_3 und wäscht die beim Erkalten ausfallenden Säulen mit Alk. und Ae.; sehr hygroskopisch (Muthmann, A. 238. 126), beim Erhitzen entweicht SO_3 (Schultz-Sellack).

[$\mathbf{Mo_2(SO_4)_3 + 2H_2O}$ von Andersen (Berz. J. **22.** 161), wurde von Schultz-Sellack (l. c.) nicht erhalten.]

Molybdän und Stickstoff.

Lässt man nach Uhrlaub (P. A. **101.** 605) auf Molybdänchlorid, welches durch Glühen von Mo in Cl erhalten wurde, trockenes NH_3 einwirken, so reagirt dieses unter starker Erwärmung, so dass gebildetes NH_4Cl theilweise verdampft. Erw. man dann noch etwas, so erstarrt alles zu einer blasigen, grauen Masse, die zerrieben an H_2O manchmal NH_4Cl, manchmal Molybdänchlorid abgibt. Es bleibt ein graues Pulver, das bei Luftzutritt erh. NH_3 entwickelt, dann spontan erglüht und bei längerem Erhitzen MoO_3 zurücklässt. Mit NaClO gibt es N, mit KOH geschmolzen oder in H geglüht NH_3. Es entspricht der Formel $\mathbf{Mo_5N_{10}H_4}$ $= 4MoN_2 + Mo(NH_2)_2$, „Molybdännitret + Molybdänamid". Bei etwas höherer T. dargestellt enthält es mehr Mo; erreicht die T. schwache Glühhitze, so entspricht es $\mathbf{Mo_9N_{10}H_4} = 4Mo_2N_2 + Mo(NH_2)_2$. Bei lebhafter Glühhitze entsteht $\mathbf{Mo_3N_2}$ „Trimolybdännitret", resp. ein Gemisch von diesem mit $\mathbf{Mo_2N_2}$ und bei Weissglut nur Mo. Keine der Verbindungen lässt sich ganz rein darstellen, ihre selbständige Existenz ist daher fraglich. Bei Einwirkung von NH_3 auf erw. MoO_3 entstehen N-, H- und O-haltende Körper, bei höherer T. nur N- und O-haltende Produkte und bei Weissglut ebenfalls Mo. Auch Tuttle (A. **101.** 285) kam zu ähnlichen Resultaten, doch erwähnt er, dass diese Substanzen mit Kalilauge kein NH_3 geben. Wöhler (A. **105.** 258) erhielt durch gemeinsame Sublimation von NH_4Cl mit Molybdänchlorid N-haltende Substanzen von halbmetallischem Ansehen.

Molybdän und Phosphor.

Molybdänphosphid MoP wurde schon von Pelletier erhalten. Man glüht 1 Thl. MoO_3 und 2 Thle. Ca enthaltende H_3PO_4 sehr heftig im Kohletiegel und extrahirt mit HCl und NaOH. Graues, kryst. Pulver, SG. 6,167, sehr schwer schmelzbar, leitet die Elektrizität.

Oxydirt sich ohne Feuererscheinung beim Glühen an der Luft. Lösl. in heisser HNO_3. Schmelzendes KNO_3 oxydirt es unter Feuererscheinung (Wöhler und Rautenberg, A. **109**. 374).

Phosphormolybdänsäure.

MoO_3 ist in H_3PO_4 lösl. (Berzelius). Aus Molybdaten fällt H_3PO_4 bei Gegenwart von NH_3 in saurer Lsg. einen gelben, sehr unlösl. Niederschlag. Er enthält NH_3 und so wenig H_3PO_4, dass diese vom Entdecker Gmelin (dessen Handbuch 1844. 2. 501) für unwesentlich angesehen wurde. Svanberg und Struve empfahlen die Bildung des Niederschlags als qualitative Reaktion auf H_3PO_4, hielten ihn aber auch noch für ein NH_4-Salz einer modifizirten Molybdänsäure. Sonnenschein (J. pr. **53**. 342) zeigte dann dessen Benutzung zur quantitativen Bestimmung der H_3PO_4. $H_4P_2O_7$ und HPO_3 geben keinen solchen Niederschlag (Rose, P. A. **76**. 26), oder erst nach ihrer Umwandlung in H_3PO_4 (Struve, J. pr. **54**. 288). Durch Digestion des gelben Niederschlages mit Königswasser wird NH_3 zerstört und man erhält die ausgezeichnet kryst. freie Phosphormolybdänsäure (Debray), die auch aus H_3PO_4 und MoO_3 direkt entsteht. Sie gibt dem NH_4-Salz sehr ähnliche gelbe Niederschläge mit Salzen des K, Rb, Cs, Th, auch vieler organischer Basen. Na- und Li-Salze werden nicht gefällt. H_2S gibt eine Fällung von Molybdänsulfid, während die entsprechende W-Verbindung nicht gefällt wird. In den gelben Niederschlägen fanden Debray u. A. das Verhältniss von P_2O_5 zu MoO_3 wie 1 : 20; Rammelsberg (B. **10**. 1776) 1 : 22; Finkener (B. **11**. 1638), Pemberton (B. **15**. 2635), von der Pfordten (B. **15**. 1929), Gibbs (Am. J. **3**. 317), Hundeshagen (Fr. **28**. 141) wie 1 : 24 und ist die selbständige Existenz solcher Verbindungen nicht mehr zweifelhaft. Gibbs hält dagegen ausser diesen auch an der Existenz von solchen, die für 1 P_2O_5 22, 20 und 16 MoO_3 enthalten, fest, die theilweise unter nicht näher definirten Umständen entstehen. Durch Behandlung der gelben Verbindungen mit NH_3 wird Molybdat abgespalten, und es resultiren wohl charakterisirte Verbindungen mit 5 MoO_3 für 1 H_3PO_4 (vergl. übrigens Phosphorwolframsäuren). Aus der sehr umfangreichen Literatur der Phosphormolybdate, für welche manchmal auch noch höhere Relationen als 1 : 24 gefunden wurden, seien hier noch zitirt: Lipowitz (P. A. **109**. 135); Seligsohn (J. pr. **67**. 470); Nutzinger (J. **1855**. 374); Debray (C. r. **66**. 704); Eggertz (J. pr. **79**. 496); Fresenius (Fr. **3**. 446); König (Fr. **10**. 305 und J. **1881**. 1169); Richters (Fr. **10**. 471); Stünkel, Wetzke und Wagner (Fr. **21**. 353); Hehner (Fr. **21**. 568).

Säure und Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 24$ oder 22 und 20.

Phosphormolybdänsäure (Debray, C. r. **66**. 700) $2H_3PO_4 . 20MoO_3$ mit 21, 38 oder 48 H_2O (Phosphordekamolybdänsäure), je nachdem sie aus der Lsg. in Königswasser, starker HNO_3 oder H_2O auskryst. Nach Gibbs (Am. J. **3**. 317) $2H_3PO_4 . 24MoO_3$ (Phosphor-

duodekamolybdänsäure) + 27, 46 oder 59 H_2O. Ebenso nach Finkener (B. **1878**. 1638) mit 29 und 58 H_2O. Nach Kehrmann (B. **20**. 1811) $O = P(OMoO_2.OMoO_2.O.MoO_2.OMO_2.OH)_3$. Vergl. Blomstrand (Z. anorg. Ch. **1**. 14, 15), Michaelis (**2**. 1132).

Zur Darstellung bringt man das gelbe NH_4-Salz durch mehrmalige Behandlung mit neuen Mengen Königswasser in Lsg. und verdampft die vereinigten Lsgn. zur Krystallisation (Gibbs, auch Debray). Nach Drechsel (B. **20**. 1452) lässt sie sich vermöge ihres Verhaltens zu Ae. ähnlich der Phosphorwolframsäure (s. d.) darstellen. Octaëder (mit $48 H_2O$), rhombische Kryst. (mit $38 H_2O$), Prismen (mit $21 H_2O$), llösl. in H_2O (Debray). Verliert das Krystallwasser bei 140° ohne Zersetzung (Finkener). Llösl. in H_2O. Die octaëdrische Säure löst sich unter starker Erwärmung in wenig Ae. Diese Lsg. ist nicht mit jedem Volum Ae. mischbar, vielmehr entspricht jeder T. ein gewisser Gleichgewichtszustand. Eine bei t° bereitete Lsg. hält für 100 Ae. p Säure:

t =	0°	8,1°	19,3°	27,4°	32,9°
p =	80,6	84,7	96,7	103,9	107,9,

so dass eine bei niederer T. erhaltene Lsg. beim Erwärmen eine Ae.-Schicht abscheidet. Die Anwendung krystallwasserhaltender Säure ist nöthig, anderenfalls muss H_2O hinzugefügt werden. Einer wässerigen Lsg. der Säure wird diese durch Ae. entzogen. SG. einer bei 13° bereiteten Lsg. 1,3. Beim Verdunsten kryst. wieder Octaëder. In grossem Ueberschuss von Ae. ist die octaëdrische Säure lösl. und entwickelt dabei 22,8 Cal. (Parmentier, C. r. **104**. 686).

Kaliumsalze. $\mathbf{2K_2HPO_4.24MoO_3.3H_2O}$ (Gibbs).

$\mathbf{2K_3PO_4.22MoO_3 + 2K_2HPO_4.22MoO_3.21H_2O}$ (Rammelsberg).

$\mathbf{2K_3PO_4.20MoO_3 + 3H_2O}$ (Debray).

Natriumsalze $\mathbf{(3-x)Na_2O.P_2O_5.24Mo_3 + (58+x)H_2O}$ (Finkener).

Ammoniumsalze. Ammoniumduodekaphosphormolybdate: $2(NH_4)_3PO_4.24MoO_3 + 2(NH_4)_2.HPO_4.24MoO_3 + 16H_2O$ (Gibbs); $(9-x)(NH_4)_2O.xH_2O.3P_2O_5.72MoO_3$ und x gewöhnlich = 1, wenn der mit NH_4NO_3 gewaschene Niederschlag vorsichtig im Tiegel bis zur Verflüchtigung der NH_4NO_3 erh. wurde (Finkener).

$\mathbf{(NH_4)_3.PO_4.12MoO_3}$ (Hundeshagen, Fr. **28**. 141) mit 3,78 P_2O_5, 2,72 NH_3, 1,44 H_2O, 92,06 MoO_3. Der bei 130 bis 150° getrocknete Niederschlag entspricht immer dieser Zusammensetzung unabhängig vom Gehalte der Lsg. an HCl-, HNO_3-, H_2SO_4-, H_3PO_4-, MoO_3-, NH_4- oder K-Salzen und von Konzentration und T., nur enthält der aus überschüssige Säure enthaltender Lsg. gefällte und im Exsiccator getrocknete noch 2 Mol. HCl oder HNO_3 und 1 Mol. H_2O mehr, die bei mässiger Wärme schon theilweise weggehen. Gelbes, amorphes (kalt gefällt) oder aus mikroskopischen Octaëdern (heiss gefällt) bestehendes Pulver. Löst sich nach Eggertz (J. pr. **79**. 496) in 10000 Thln. reinem H_2O oder in 6600 Thln. einer 1%igen HNO_3, in 550 Thln. HCl vom SG. 1,12, in 620 Thln. Alk., bei 100° in 5 Thln. konz. H_2SO_4, bei längerer Berührung mit reinem H_2O wahrscheinlich viel leichter, ganz unlösl. in neutralem NH_4Cl oder NH_4NO_3 (doch wird die lose gebundene Säure eliminirt). Lösl. besonders beim Erwärmen in NaCl oder $NaNO_3$ zu gelber Lsg. von Na-Salz, die durch NH_4NO_3 gefällt

wird. Viel weniger lösl. in K-Salzen. Beim Erhitzen mit H_2O löst sich viel zu opalisirender Flüss., die bei Diffusion eine H_3PO_4-reichere Lsg. abgibt. Auch Sulfate, Phosphate, Molybdate lösen viel zu farblosen, stark sauren Lsgn., die mit HNO_3 wieder gelbe Fällung geben. Oxalate und Tartrate verhindern überhaupt die Bildung des Niederschlages, Acetate nicht, wenn genügend HNO_3 zugegen. Versetzt man mit NaOH und titrirt zurück (Phenolphtaleïn), so ergibt sich ein Verbrauch von 23 Mol. NaOH (Hundeshagen l. c.). Lösl. in NH_3, die Lsg. gibt beim Verdunsten Molybdat und Phosphorpentamolybdat, bei wiederholtem Abdampfen mit H_2O nur saures Molybdat und Phosphat. Zur quantitativen Bestimmung der H_3PO_4 versetzt man die NH_3-Lsg. allmählich mit Magnesiamischung (Stünkel, Wetzke und Wagner, Fr. **21**. 353). Ueber Benutzung des Verhaltens zur titrimetrischen Bestimmung vergl. Pemberton und Hundeshagen (l. c.).

$2(NH_4)_3PO_4.22MoO_3.9H_2O$ von Gibbs unter nicht genauer definirbaren Umständen statt des gewöhnlichen Salzes erhalten. Nach Rammelsberg ist das gewöhnliche Salz nach $2(NH_4)_3PO_4.22MoO_3.12H_2O$ zusammengesetzt.

$16NH_3.3P_2O_5.60MoO_3.16H_2O$ (Gibbs).

Silbersalze. **$7Ag_2O.P_2O_5.22MoO_3.14H_2O$** (Gibbs).

$7Ag_2O.P_2O_5.20MoO_3.24H_2O$ und

$2Ag_2O.P_2O_5.20MoO_3.7H_2O$ (Debray).

Croceokobaltaminsalz $Co_2.8NH_3.4NO_2(H_2PO_4)_2.24MoO_3.21H_2O$ (Gibbs).

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 15$ bis 18.

$K_2O.P_2O_5.15MoO_3$, aus gelbem Salz (s. Seite 613) durch wenig KOH erhalten; weiss, unlösl. Gibt mit Säuren wieder gelbes Salz. Lösl. in Ueberschuss von KOH (Rammelsberg).

$(3-x)Na_2O.P_2O_5.18MoO_3 + (25+x)H_2O$, gelb, llösl. Die Lsg. bleibt klar mit NH_4NO_3 und gibt mit viel HNO_3 das gelbe Salz (s. Seite 613) mit 1 : 24 (Finkener).

$2(NH_4)_3PO_4.16MoO_3.14H_2O$, weisser, kryst. Niederschlag, lösl. in H_2O (Gibbs).

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$.

$2K_3PO_4 + 5MoO_3 + 17H_2O$ (Zenker, J. pr. 58. 261), $7H_2O$ (Debray). Man sättigt zum Syrup abgedampfte, mit wenig H_3PO_4 versetzte Lsg. von MoO_3 in HCl mit KOH und kryst. die asbestartig abgeschiedenen Nadeln aus H_2O (Zenker). Man schmilzt KNO_3 mit $2(NH_4)_3PO_4.5MoO_3.7H_2O$ und kryst. aus H_2O (Debray). Farblose, glasglänzende Tafeln oder Säulen, luftbeständig, schmelzbar. Mit Säuren entsteht H_3PO_4 und gelbes Salz.

$2K_3PO_4.5MoO_3.9H_2O_3 + 6KNO_3$ entsteht aus NH_4-Salz durch Kochen mit Ueberschuss von KOH und Neutralisation mit HNO_3 (Debray, C. r. 66. 706), konnte von Rammelsberg nicht erhalten werden.

$3K_2O.P_2O_5.5MoO_3 + 7H_2O$ entsteht durch Schmelzen von K_2CO_3 mit 2 Mol. MoO_3 und Versetzen der Lsg. mit H_3PO_4; farblose, luftbeständige Kryst. (gemessen, Rammelsberg, B. **1877**. 1776).

$5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3 + 20H_2O$ entsteht durch Auflösen von Trimolybdat in möglichst wenig KOH und Versetzen mit H_3PO_4; lange, weisse Prismen (gemessen, Rammelsberg).

$2(NH_4)_3PO_4 + 5MoO_3 + 7H_2O$ entsteht durch Verdunsten einer Lsg. des gelben Salzes (S. 614) in NH_3; aus der Mutterlauge kryst. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. Das Salz kann aus NH_3-haltigem, warmem H_2O umkryst. werden. Aus Ammoniummolybdat und -phosphat durch Verdunsten der Lsg. (Zenker, J. pr. 58. 256; vergl. auch Debray l. c. und Wernke, Fr. **14**. 12). Grosse, glas- oder seidenglänzende Säulen, wenn trocken, luftbeständig, llösl. in heissem H_2O, wlösl. in kaltem. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit H_2O. Durch Säuren entsteht gelbes Salz. Gibbs (Am. J. 3. 402) erhielt aus Ammoniumphosphat und freier MoO_3 auch ein Salz, das auf $5MoO_3$ nur $5NH_3$ enthielt.

$3Ag_2O.P_2O_5.5MoO_3 7H_2O$ (Debray).

Ammoniummonometaphosphormolybdat $3(NH_4)_2O.4NH_4PO_3.10MoO_3 + 9H_2O$ aus Ammoniummetaphosphat und -molybdat (Gibbs, Am. J. **7**. 392).

Baryumhexametaphosphormolybdat $BaO.(Ba_3 6PO_3).14MoO_3.55H_2O$; Nadeln.

Ammoniumphosphorosophosphormolybdat $9(NH_4)_2O.2H_3PO_3.3P_2O_5.72MoO_3.38H_2O$, grünlichgelb, kryst. (Gibbs, Am. J. **7**. 392).

Ammoniumphosphorosomolybdat $2(NH_4)_2O.2H_3PO_3.12MoO_3 + xH_2O$, durch Kochen von H_3PO_3 und Ammoniummolybdat; blassgelber, undeutlich kryst. Niederschlag, unlösl. in kaltem H_2O (Gibbs, Am. J. **5**. 361).

Ammoniumhypophosphorosomolybdat $2(NH_4)_2O.2H_3PO_2.8MoO_3.2H_2O$ (Gibbs, Am. J. **5**. 361).

Arsensäure und Molybdänsäure.

Sonnenschein (J. pr. 53. 343) beobachtete die Bildung einer dem Ammoniumphosphormolybdat ähnlichen As-Verbindung, auch dass sie nur bei höherer T. (100°) entsteht (vergl. auch Struve, J. pr. 58. 493). Debray (C. r. **78**. 1408) erhielt aus derselben durch Kochen mit Königswasser zwei kryst. Säuren mit $As_2O_5 : MoO_3$ wie 1 : 20 und 1 : 6; Seyberth (B. 7. 391) aus H_3AsO_4 und MoO_3 und Debray aus dem NH_4-Salz durch Königswasser eine Säure 1 : 7, Pufahl (B. **1884**. 217 und Dissert. Leipzig 1888) durch Zerlegung von in wässeriger H_3AsO_4-Lsg. suspendirtem Baryummolybdat mit H_2SO_4 eine Säure 1 : 18 oder 1 : 19; endlich Gibbs (Am. J. 3. 402) ein Salz 1 : 16. Mach (in der Abhandlung von Friedheim, Z. anorg. Ch. **2**. 314) erhielt durch Kochen von Arsensäure, bezw. K- und Na-Arseniatlsgn. ausser den zum Theil von Debray und von Pufahl beschriebenen Arsenmolybdänsäuren und deren K- und Na-Salzen bei Einwirkung von weniger als $6MoO_3$ auf 2 Mol. KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 die entsprechenden Salze einer Reihe mit $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 2$. Die Verbindungen der Reihen mit geringerem Gehalte an MoO_3 lassen sich durch Kochen mit Molybdänsäure in Verbindungen der Mo-reicheren Reihen überführen. Bezüglich der Konstitution der Arsenmolybdänsäuren und auch der anderen komplexen Mo-haltigen Säuren siehe Friedheim (l. c.).

Säuren und Salze mit $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 16$ bis 20.

$10NH_3 . As_2O_5 . 16MoO_3 . 14H_2O$ (Gibbs).

$As_2O_5 . 20MoO_3 . 27H_2O$, gelbe Prismen (Debray).

$3K_2O . As_2O_5 . 20MoO_3$ (Debray).

$As_2O_5 . 18MoO_3 . 30H_2O$ (oder $28H_2O$), grosse, rothe Kryst. 1 ccm ges. Lsg. dieser rothen Säure enthält 2,16 g; SG. dieser Lsg. bei 18,3° 2,45 (Pufahl, Mach),

$3K_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 3H_2O + 25H_2O$ (Pufahl, Mach),

$K_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 5H_2O + 21H_2O$ Pufahl, Mach),

$3Na_2O . As_2O_5 . 18MoO . 3H_2O + 21H_2O$ (Pufahl, Mach),

$3Li_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 3H_2O + 31H_2O$,

$2(NH_4)_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 4H_2O + 13H_2O$,

$3CaO . As_2O_5 . 18MoO_3 . 3H_2O + 29H_2O$,

$3SrO . As_2O_5 . 18MoO . 3H_2O + 29H_2O$,

$3MoO . As_2O_5 . 18MoO_3 . 3H_2O + 33H_2O$, worin M = Mg, Cd, Mn, Co,

$3MoO . As_2O_5 . 18MoO_3 . 3H_2O + 34H_2O$, worin M = Zn, Cu, Ni,

$3Tl_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 3H_2O + 3H_2O$,

$6Tl_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 + xH_2O$,

$6Ag_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 + 22H_2O$,

$7Ag_2O . 2As_2O_5 . 36MoO_3 . 5H_2O + 22H_2O$ beschreibt Pufahl als Salze der rothen 1 : 18-Säure.

$As_2O_5 . 19MoO_3 . 39H_2O$, gelbe Kryst., und **$As_2O_5 . 18MoO . 38H_2O$**, rothe Kryst., entstehen nach Pufahl gleichzeitig und sind vielleicht isomer, da sich die rothe Säure beim Umkrystallisiren und selbst beim Aufbewahren im feuchten Zustand in die gelbe Verbindung umwandelt. 1 ccm ges. Lsg. der rothen Säure hält 2,16 g. SG. dieser Lsg. bei 18,3° 2,45. Die K-, Na-, NH_4-, Co-, Ni-, Cu-Salze sind kryst.

Säuren mit $As_2O_5 : MoO = 1 : 6$ oder 7.

$As_2O_5 . 7MoO_3 . 14H_2O$ (Seyberth) konnte von Pufahl nicht erhalten werden.

$As_2O_5 . 6MoO_3 . 16H_2O$ oder nach Pufahl $As_2O_5 . 6MoO . 18H_2O$, unter Umständen auch mit $10H_2O$ (vergl. Mach). Farblose Prismen, beständiger als die 1 : 18-Säure, gibt gelatinöse, neutrale und krystallisirende saure Salze, die auch aus entsprechenden Mengen von Arseniaten und Molybdaten erhalten werden können (Debray).

$K_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 + 5H_2O$ (Pufahl, Mach).

$3K_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 + xH_2O$ (Pufahl, Mach).

$Na_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 . 12H_2O$, Prismen (Debray, Pufahl, Mach).

$3Na_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 + xH_2O$ (Pufahl).

$Li_2O . As_2O_5 . 6MoO . 14H_2O$ (Pufahl).

$(NH_4)_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 . 4H_2O$ (Debray, Pufahl, Mach).

$4(NH_4)_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 . H_2O$ (Debray, Pufahl, Mach).

$CaO . As_2O_5 . 6MoO_3 . 10H_2O$ (Pufahl).

$SrO . As_2O_5 . 6MoO . 10H_2O$ (Pufahl).

$Ba_3As_2Mo_7O_{29}$ und **$Ag_6As_2Mo_7O_{29}$** (Seyberth).

$3Ag_2O . As_2O_5 . 6MoO_3 . 13H_2O$ (Pufahl).

$ZnO . As_2O_5 . 6MoO . 13H_2O$ und genau analog zusammengesetzte Salze des Mn, Cd, Co, Ni, ein Co-Ni-Doppelsalz mit $15H_2O$ und $CuO . As_2O_5 . 6MoO_3 . 15H_2O$ siehe bei Pufahl (l. c.).

Salze mit $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 2$.

$K_2O . As_2O_5 . 2MoO + 5H_2O$ (Mach l. c.), konzentrisch gruppirte, farblose Nadeln.

$Na_2O . As_2O . 2MoO_3 + 8H_2O$ (Mach), farblose, quadratische Säulen. Bei Darstellung des K-Salzes entstanden amorphe, weisse Fällungen. Sie sind durch H_2O zersetzlich und wohl nicht einheitlich (Mach l. c.).

Arsenosomolybdate. **$3(NH_4)_2O . 5As_2O_3 . 12MoO_3 + 24H_2O$.** Durch Kochen von As_2O_3 mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ entsteht ein gummöses Salz, aus welchem $ZnSO_4$ dieses Salz in (Zn-freien) farblosen Kryst. abscheidet (Gibbs, Am. J. 7. 313).

$2ZnO . 3As_2O_3 . 6MoO_3 . 6H_2O$.

$2CuO . 3As_2O_3 . 6MoO_3 . 6H_2O$.

$2MnO . 3As_2O_3 . 6MoO_3$. 6 auch **$15H_2O$**; Octaëder.

Molybdän und Antimon.

Antimonosomolybdat $6(NH_4)_2O . 3Sb_2O_3 . 17MoO_3 . 21H_2O$ durch Kochen von SbOCl mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$; unlösl. in kaltem H_2O (Gibbs, Am. J. 7. 313).

Antimonimolybdat $5(NH_4)_2O . 4Sb_2O_5 . 7MoO_3 . 12H_2O$ entsteht durch Kochen von Antimonsäure mit Ammoniummolybdat; farblose Kryst., lösl. in H_2O, fällt $MnSO_4$ gelb, kryst. (Gibbs, Am. J. 7. 392).

Molybdän und Kohlenstoff.

Molybdänferrocyanür $(MoO_2)_3K_2(Fe(CN)_6)_2 + 2MoO_3 + 20H_2O$, brauner Niederschlag.

$MoO_2K_6(Fe(CN)_6)_2 + 2MoO_3 + 12H_2O$, bei Ueberschuss an $K_4Fe(CN)_6$ in H_2O lösl. (Atterberg, J. **1875**. 235). Wyrubow (A. ch. [5] 8. 444) fand $Mo_2Fe(CN)_6 + 8H_2O$, auch $14H_2O$; $Mo_4Fe(CN)_6 + 20H_2O$; $Mo_8Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 + 40H_2O$ (vergl. Atterberg, B. 9. 1475).

Molybdänrhodanid $Mo(CNS)_3$ siehe S. 599.

Molybdän und Silicium.

Silicomolybdänsäure $SiO_2 . 12MoO_3 . 26H_2O$ entsteht durch Zerlegung des Merkurosalzes mit HCl und Verdunsten; grosse, gelbe, durchsichtige Octaëder, schmilzt im Krystallwasser bei 45° und zersetzt sich oberhalb 100°, llösl. in H_2O, verhält sich gegen Ae. ähnlich wie Phosphormolybdänsäure (Parmentier).

Silicomolybdate entstehen durch Verdunsten der salpetersauren Lsg. von Ammoniummolybdat und Alkalisilikat. Sie entsprechen der Formel

$M_2O.SiO_2.12MoO_3.nH_2O$ und werden durch überschüssige Soda oder NH_3 zersetzt. Das K- und Li-Salz sind lösl. in H_2O, auch das NH_4-Salz ist viel löslicher als das Phosphormolybdat. Sehr wlösl. ist das Rb- und ganz unlösl. das Cs-Salz, so dass die Säure als Reagens auf Cs benutzt werden kann. Th-, Ag-, Merkurosalz sind unlösl. (Parmentier, C. r. **94**. 213; **104**. 686).

Molybdän und Zinn.

Stanniphosphormolybdat $3(NH_4)_2O.3P_2O_5.4SnO_2.16MoO_3.28H_2O$ (Gibbs, Am. J. 7. 392).

Molybdän und Kalium.

[K : MoO_3 = 2 : 8.] **Primäres Kaliumtetramolybdat** $KHMo_4O_{13} + 6\frac{1}{2}H_2O$. Man trägt $K_2Mo_3O_{16}.3H_2O$ in lösl. MoO_3 ein, bis eine spontane Fällung erfolgt, erw. dann und lässt kryst. Stark glänzende Kryst., die durch H_2O zersetzt werden (Ullik).

[2 : 5 und 2 : 4.] Ueber die durch HNO_3 in Lsgn. von MoO_3 in K_2CO_3 erhaltenen Fällungen vergl. Svanberg und Struve.

[2 : 3.] **Kaliumtrimolybdat** $K_2Mo_3O_{10} + 3H_2O$ entsteht häufig aus anderen Molybdaten spontan. Aus $K_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ durch Stehen mit H_2O. Nach Ullik (A. **144**. 230) am besten durch Schmelzen von 1 Mol. K_2CO_3 mit 2 Mol. MoO_3 und Auskochen der Schmelze mit H_2O. Die Lsg. gesteht nach kurzer Zeit zu einem Brei von Kryst. des Salzes. Man sättigt kochende Kalilauge mit MoO_3, filtr. und lässt stehen (Struve, A. Petersb. **12**. 145, vergl. auch Svanberg und Struve). Seideglänzende Nadeln, bei 100° H_2O-frei. Weniger lösl. in H_2O als $Na_2Mo_3O_{10}.7H_2O$.

[2 : 2⅓ = 6 : 7.] $\mathbf{K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O}$. (Ueber diese Formel und Svanberg und Struve's $K_8Mo_9O_{31} + 6H_2O$ vergl. Delafontaine, J. pr. **95**. 136). Entsteht durch Auflösen von MoO_3 in (selbst überschüssigem) K_2CO_3, Abdampfen zur Trockne, Aufnehmen in möglichst wenig heissem H_2O und Auskryst. (Delafontaine l. c.); durch Versetzen einer Lsg. von MoO_3 in K_2CO_3 mit HNO_3 bis zur eben noch verschwindenden Trübung (Svanberg und Struve, J. pr. **44**. 257). Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalze (Marignac, vergl. P. A. **127**. 293). Es wird durch H_2O leicht zersetzt unter Abscheidung von $K_2Mo_3O_{10}$. Beim Erhitzen schmilzt es nach Verlust seines H_2O und erstarrt zu in H_2O wlösl. kryst. Masse.

[2 : 2.] **Kaliumdimolybdat** entsteht ähnlich wie $Na_2Mo_2O_7$, wurde aber nicht analysirt (Ullik l. c.).

[2 : 1.] **Normales Kaliummolybdat** K_2MoO_4 entsteht durch Eintragen von $K_2Mo_3O_{10}.3H_2O$ in alkoholische Kalilauge und Kryst. des ausgeschiedenen Oeles über H_2SO_4 (Svanberg und Struve, J. pr. **44**. 265). Durch Schmelzen von MoO_3 mit K_2CO_3, Lösen in H_2O und Verdunsten der von etwas abgeschiedenem, saurem Salz getrennten Lsg. über H_2SO_4. Kleine Kryställchen, schmilzt bei Rothglut, die erstarrte Schmelze

zerfällt nach vollständiger Abkühlung zu Pulver; zerfliesslich, in kaltem H_2O sehr llösl., zieht CO_2 an der Luft an (Ullik, A. **144**. 208, vergl. dort auch über Delafontaine's Salz mit $5H_2O$).

Kaliumpermolybdat $KMoO_4 + 2H_2O$ entsteht aus $K_2Mo_3O_{10}$ und H_2O_2 beim Verdunsten bei gelinder Wärme in gelben Kryst., verliert, im Vakuum erh., erst H_2O, dann O und hinterlässt $K_2Mo_2O_7$. Wlösl. in Alk. Gibt beim Kochen mit KOH: O; mit KJ: J; mit HCl: Cl (Péchard, C. r. **112**. 720).

$16MoO_3 . 6K_2O . 4H_2O_2 . 13H_2O$ (?) (Bärwald, Ch. C. **1885**. 424).

Primäres Kaliumtrisulfodimolybdat $KHMo_2S_3O_7$. (Die von Krüss gewählte Bezeichnung Kaliumpyrodisulfomolybdat ist mehrdeutig. da sie unentschieden lässt, ob beim Uebergang in die Pyrosäure H_2S oder H_2O ausgetreten.) Aus kochender Lsg. von K_2MoO_4 und KSH auf Zusatz von NH_4Cl beim Erkalten auffallend. Citronengelbes Pulver, llösl. in H_2O. Gibt mit vielen Metallsalzen meist röthliche oder bräunliche Fällungen (Krüss, A. **225**. 23).

Kaliumdisulfomolybdat $K_2MoO_2S_2$. Man behandelt feingepulvertes $K_2Mo_3O_{10}$ (aus 5 MoO_3 und 1,6 K_2CO_3), mit schwach erwärmtem KSH, versetzt mit 250 ccm Alk., trennt vom ausfallenden Oel, sammelt die sich abscheidenden gelben Nadeln, wäscht mit Alk., Ae. und CS_2 und trocknet bei 140° im trockenen Luftstrom. Sehr hygroskopisch, löst sich mit gelber Farbe in H_2O, die Lsg. wird durch Essigsäure rothgelb und scheidet nach längerer Zeit, mit HCl sofort, MoS_3 ab. Löst sich in konz. H_2SO_4 braungelb (Krüss, A. **225**. 13).

$K_8Mo_4S_9O_7$ wird aus dem bei der Darstellung von $K_2MoO_2S_2$ erhaltenen gelben Oele erhalten; Prismen (Krüss, A. **225**. 26).

Kaliumsulfodimolybdat $K_2Mo_2S_7$ (?) entsteht nach Berzelius aus K_2MoS_4 und wenig Säure, auch mit Ueberschuss von Essigsäure.

Normales Kaliumsulfomolybdat K_2MoS_4 wurde zuerst von Berzelius (P. A. **7**. 429; vergl. dessen Lehrbuch 1835 **4**. 140) aus K_2CO_3 mit wenig Kohle und Ueberschuss von S und MoS_2 erhalten. Man erh. im Tiegel erst gelinde, dann auf Weissglut, laugt mit H_2O aus und verdunstet bei 40°. Man leitet H_2S in eine Lsg. von 5 Thln. K_2MoO_4 in 10 ccm H_2O und 50 ccm Kalilauge (SG. 1,46) (Krüss, A. **225**. 31). Rothe Kryst. mit grünem Flächenschimmer, isomorph mit $(NH_4)_2MoS_4$ (Haushofer und Krüss). Gibt mit H_2O eine rothe Lsg., die durch Alk. gefällt wird. Beim Erhitzen in H entsteht kein K_2MoS_2, sondern sehr langsam MoS und K_2S (Krüss und Solereder, B. **1886**. 2729). Die Lsg. von K_2MoS_4 gibt Niederschläge mit den Salzen des Sn, Zn, Cd, Cu, Pb, Hg_2, Hg, Ag, Tl, Co, Ni, Pt.

Doppelsalz mit KNO_3 kryst. aus gemischten Salzlsgn.; detonirt beim Erhitzen (Berzelius).

Basisches Salz $K_6Mo_2S_9 = {}^{(KS)_3}_{S} \gg Mo - S - Mo \ll ^{(KS)_3}_{S}$. Darstellung analog der des normalen Sulfomolybdats, aber mit 60 ccm Kalilauge vom SG. 1,55, wobei das Salz spontan unter H_2S-Entwickelung sich abscheidet, weshalb man annehmen kann, dass es durch Kondensation von vielleicht primär gebildetem $Mo(SK)_6$ entsteht. Mikroskopische Tafeln, llösl. in H_2O mit orangegelber Farbe, unlösl. in Alk. und Ae. Gibt mit vielen Metallsalzen Fällungen (Krüss, A. **225**. 33).

Primäres Kaliumpersulfomolybdat $KHMoS_5$. Darstellung siehe bei MoS_4. Man trennt es durch Lösen in H_2O von 30 bis 40° von MoS_2 und MoS_3. Wurde im festen Zustande nicht ganz rein dargestellt. Blutrothe Kryst. Die Lsg. ist nicht haltbar, doch kann sie kurze Zeit gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Mit verd. Essigsäure wird H_2MoS_5, mit verd. HCl wird MoS_4 abgeschieden (Krüss).

[$\mathbf{K_2MoS_5}$], von Berzelius beschrieben, ist nach Krüss ein Gemenge.

Ueber K-Salze der komplexen Mo-Säuren vergl. bei Mo und J, Mo und P, auch Mo und As.

Molybdän und Natrium.

[2:16.] **Primäres Natriumoctomolybdat** $NaHMo_8O_{25} + 4H_2O$ entsteht durch Kochen einer Lsg. von Na_2MoO_4 mit viel konz. HNO_3 und Dekantiren mit HNO_3-haltendem H_2O. Unlösl., weiss. Auch mit sehr variablen Mengen von HNO_3 entsteht immer dieselbe Verbindung (Ullik, A. **153**. 371).

[2:10.] **Natriumdekamolybdat** $Na_2Mo_{10}O_{31} + 12H_2O$ entsteht aus einer Lsg. von Na_2MoO_4 durch Erwärmen mit äquivalenter Menge HCl; weisses Krystallpulver, wlösl. in H_2O (Ullik, A. **153**. 373).

[2:8.] **Natriumoctomolybdat** $Na_2Mo_8O_{25} + 4H_2O$ aus $NaHMo_8O_{25}.4H_2O$ und berechneter Menge Na_2CO_3, weiss, unlösl. in H_2O (Ullik, A. **153**. 372).

Primäres Natriumpentamolybdat $NaHMo_5O_{16} + 10H_2O$ entsteht durch Auflösen von Soda oder $Na_2Mo_3O_{10}.10H_2O$ in berechneter Menge von lösl. MoO_3; glänzende Prismen (gemessen, Zepharowich, A. W. **58**. 21, 112), llösl. in H_2O, lässt sich umkryst. (Ullik, A. **153**. 371).

Primäres Natriumtetramolybdat $NaHMo_4O_{13} + 8H_2O$ entsteht aus $4Na_2MoO_4$ und 7HCl durch Verdunsten; grosse, fettglänzende, leicht zerreibliche Kryst. (gemessen, Zepharowich, A. W. 58. [2] 112). Bei 150 bis 160° H_2O-frei, schmilzt unter Rothglut, llösl. in H_2O, unverändert umkrystallisirbar. Gibt mit Soda — auch mit 2 Mol. — das Salz $Na_2Mo_4O_{13}.6H_2O$ (Ullik, A, **144**. 333; **153**. 372).

[2:4.] **Natriumtetramolybdat** $Na_2Mo_4O_{13}$. Darstellung der Lsg. vergl. bei $Na_2Mo_3O_{10}.7H_2O$. Diese Lsg. ist kein Gemenge, da sie immer gleich zusammengesetzt ist. Verdunstet sie ohne Abscheidung von $Na_2Mo_3O_{10}.7H_2O$, so entspricht der Rückstand: $Na_2Mo_4O_{13} + 5\frac{1}{2}H_2O$ und ist llösl. in H_2O (Ullik, A. **144**. 322).

$\mathbf{Na_2Mo_4O_{13} + 6H_2O}$ aus Na_2MoO_4 und 6HCl oder aus 2 Mol. $NaHMo_4O_{13}.8H_2O$ und 1 oder 2 Mol. Na_2CO_3, wobei, um die Abscheidung von $Na_2Mo_3O_{10}.7H_2O$ zu verhindern, NaCl zugesetzt werden soll. Krystallkrusten, wlösl. in H_2O (Ullik, A. **144**. 324; **153**. 372).

[2:3.] **Natriumtrimolybdat** $Na_2Mo_3O_{10} + 7H_2O$, kryst. leicht aus Lsgn. von $Na_2Mo_4O_{10}$, wie sie durch Sättigen kochender Sodalsg. mit MoO_3 oder $Na_6Mo_7O_{24} + 24H_2O$ erhalten werden. Auch aus einer Lsg. von $Na_6Mo_7O_{24}$ und viel Essigsäure (Ullik, A. **144**. 223). Wurde von Svanberg und Struve (J. pr. **94**. 278) durch Versetzen einer mit MoO_3 ges. Sodalsg. mit HNO_3 bis zum eben noch verschwindenden Niederschlag erhalten. Feine Nadeln, verliert $6H_2O$ bei 100°. 100 Thle. H_2O lösen

bei 20° 3,878, bei 100° ca. 137 Thle. Erfolgt beim Verdunsten einer warmen Lsg. keine Krystallisation, so hält der Rückstand nur $4H_2O$ und ist auch in kaltem H_2O llösl.

[2 : 2⅓ = 6 : 7.] $\mathbf{Na_6Mo_7O_{24} + 22H_2O}$. (Ueber die Formel: Delafontaine, J. pr. 95. 136; Ullik, A. **144**. 218.) entsteht durch Auflösen von MO_3 in berechneter Menge (oder auch mit kleinem Ueberschuss) von Na_2CO_3 (Ullik l. c.); durch Sättigen von Sodalsg. mit MoO_3 und Versetzen mit HNO_3, bis gerade noch kein bleibender Niederschlag entsteht (Zenker, J. pr. **58**. 490). Auch aus MoO_3 und Boraxlsg. (Mauro, G. **11**. 214). Grosse, glasglänzende Prismen, schmilzt im Krystallwasser, das bei 100° bis auf 1 Mol., bei 130° gänzlich entweicht. Verwittert an der Luft. Wlösl. in kaltem H_2O, llösl. in heissem H_2O. Lässt sich unverändert umkryst. Versetzt man mit wenig Na_2CO_3, so wird letzterer entsprechend normales Salz gebildet, der Rest kryst. unverändert (Ullik l. c.).

[2 : 2.] **Natriumdimolybdat** $Na_2Mo_2O_7$ entsteht durch Schmelzen von 1 Mol. Na_2CO_3 mit 2 Mol. MoO_3 und Zerdrücken der kryst. erstarrenden Schmelze unter H_2O; auch durch Schmelzen von 4 Mol. $NaNO_3$ mit 2 Mol. MoO_3 und Auswaschen des überschüssigen $NaNO_3$ — es wird nur die Hälfte desselben zersetzt — aus der erstarrten Schmelze mit H_2O. Kleine Kryställchen, wlösl. in kaltem oder warmem H_2O (Ullik, A. **144**. 213).

$\mathbf{Na_2Mo_2O_7 + H_2O}$ kryst. aus einer heissen Lsg. des vorigen Salzes, aber nur schwierig; vierseitige Prismen, llösl. in H_2O (Svanberg und Struve, J. pr. **44**. 277).

[2 : 1.] **Normales Natriummolybdat** $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ entsteht durch Schmelzen von gleichen Mol. MoO_3 und Na_2CO_3 und Umkryst. aus H_2O (Svanberg und Struve, J. pr. **44**. 257) oder durch Neutralisation von MoO_3 oder einem sauren Salze mit Na_2CO_3 und Verdunsten (Delafontaine, J. pr. **95**. 140; Ullik, A. **144**. 211). Perlglänzende Blättchen, bei 100° H_2O-frei, llösl. in H_2O, die Lsg. reagirt alkalisch. Elektrisches Leitungsvermögen von Lsgn.: Walden (O. **1**. 529).

$\mathbf{Na_2MoO_4 + 10H_2O}$ wird durch Kryst. unter 6° erhalten; lange, streifige Säulen, ähnlich Na_2SO_4, verwittert leicht, zerfliesst bei gelinder Wärme und scheidet Salz mit $2H_2O$ ab (Gentele, J. pr. **81**. 411; vergl. jedoch Delafontaine l. c.).

$\mathbf{KMoO_4 + 2NaMoO_4 + 14H_2O}$ aus $K_2Mo_3O_{10} . 7H_2O$ und Na_2CO_3; auch durch Schmelzen von MoO_3 mit $KNaCO_3$; Prismen (gemessen, Marignac, Arch. sc. ph. nat. **23**. 8), llösl. in H_2O, schmilzt unter Rothglut (Ullik, A. **144**. 339).

Natriummonosulfomolybdat Na_2MoO_3S. Man behandelt fein gepulvertes $Na_2Mo_3O_{10}$ (durch Schmelzen von 5 g MoO_3 mit 1,227 Na_2CO_3) mit zur Lsg. eben hinreichender Menge NaSH, versetzt mit 250 ccm Alk., trennt von ausfallendem gelben Oele, sammelt den nach einigen Stunden sich abscheidenden kryst. Niederschlag, wäscht mit Alk., Ae. und CS_2 und trocknet bei 100°. Hygroskopisch, löst sich in H_2O mit gelber Farbe, in Eisessig grün, in konz. H_2SO_4 sofort tiefblau. Wird durch $(NH_4)_2S$ in Na_2MoS_4 übergeführt. Gibt Niederschläge mit Ba-Salz (gelb, körnig, unlösl. in H_2O, Alk. Ae.), auch mit Cu- und Zn-Salzen (Krüss, A. **225**. 6).

Primäres Natriumtrisulfodimolybdat Natriumpyrodisulfomolybdat, $NaHMoO_2S_3O_4$ entsteht aus $Na_6Mo_7O_{24}.22H_2O$ und NaHS oder aus $NH_4HMo_2S_3O_4$ (s. d.) und verd. Natronlauge; ganz ähnlich dem analogen NH_4-Salz, aber leichter lösl. als dieses (Krüss, A. **225**. 23).

Natriumsulfodimolybdat $Na_2Mo_2S_7$ (?) analog $K_2Mo_2S_7$.

Natriumsulfomolybdat Na_2MoS_4 entsteht durch Sättigen von Na_2MoO_4 mit HS_2 und Eindampfen; dunkelrothe Krystallkörner oder grünschimmernde Nadeln, llösl. in H_2O. Wird durch Alk. nicht aus wässeriger Lsg. gefällt. Oxydirt sich etwas beim Erhitzen der Lsg. (Berzelius).

Ueber Na-Salze der komplexen Mo-Säuren vergl. bei Mo und J, Mo und P, Mo und As.

Molybdän und Lithium.

Lithiummolybdat $5Li_2MoO_4 + 2H_2O$ entsteht aus MoO_3 und $LiCO_3$ durch Kochen mit H_2O und Verdunsten in Krystallwarzen (Rammelsberg, P. A. **128**. 311) oder durch Schmelzen, Aufnehmen in H_2O und Verdunsten bis zum Syrup in dünnen Prismen (Delafontaine). Delafontaine erhielt einmal $3Li_2MoO_4 + 8H_2O$.

Molybdän und Ammonium.

[2 : 9.] $\mathbf{(NH_4)_2Mo_9O_{28} + 3H_2O}$ entsteht aus einer Lsg. von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ mit viel NH_4NO_3, entsteht nicht, wenn HNO_3 zugegen. Feine Nadeln (Finkener, B. **11**. 1640).

[2 : 4.] $\mathbf{(NH_4)_2Mo_4O_{13} + 2H_2O}$ (?). Man versetzt gewöhnliches Ammoniummolybdat mit HNO_3 oder HCl bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden Niederschlages und lässt stehen. Feine Nadeln, fast unlösl. in H_2O, llösl. in heissem. Ueber andere ähnlich erhaltene mehr MoO_3-haltende Salze vergl. Wittstein und Svanberg und Struve.

[2 : 3.] $\mathbf{(NH_4)_2Mo_3O_{10}.H_2O}$ entsteht aus einer Lsg. des gewöhnlichen Salzes bei langem Stehen; Warzen (Kämmerer, J. pr. [2] **6**. 358), ähnlich auch Berlin (J. pr. [1] **49**. 445), Nadeln. Jean (C. r. **78**. 1436) erhielt durch Kochen von Natriummolybdat mit NH_4Cl ein amorphes Salz $4NH_3.5MoO_3.3H_2O$.

[2 : 2⅓ = 6 : 7.] **Gewöhnliches Ammoniummolybdat** $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ mit 8,27 NH_3, 81,55 MoO_3 und 10,19 H_2O. Ueber diese und frühere Formeln vergl. Delafontaine (J. pr. **95**. 136) und Ullik (A. **144**. 216), über Darstellung auch S. 596. Entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von MoO_3 in NH_3; grosse, häufig gestreifte Prismen (gemessen v. Rath, P. A. **110**. 101; Haidinger, Edinb. J. of. Sc. **1**. 100; Marignac, Recherch. 75; Rammelsberg, P. **127**. 296). Luftbeständig, manchmal durch Gehalt an etwas MoO_2 schwach bläulich gefärbt. Lösl. in H_2O. Gibt, vorsichtig erh., MoO_3. Die salpetersaure Lsg. des Salzes scheidet beim Stehen manchmal einen weissen, manchmal einen gelben Niederschlag von $MoO_3.2H_2O$ resp. $MoO_3.H_2O$ ab (s. d.). Leitet man in die wässerige Lsg. einen kräftigen Luft- oder Dampfstrom, so fällt

ein weisser, in NH_3 lösl. Niederschlag und etwa vorhandene H_3PO_4 bleibt in der Mutterlauge (Hundeshagen, Fr. **28**. 166). Ueber andere Angaben, das Verhalten der Lsg. beim Stehen, gegen Säuren und gegen NH_4NO_3 vergl. die obigen NH_4-Salze (auch noch u. a. Kern, Ch. N. **37**. 98; Jungck, J. **1876**. 271).

[2 : 2.] **$(NH_4)_2Mo_2O_6.H_2O$** wurde von Mauro (Mem. Acc. dei Lincei [4] 4. 481) aus $MoO_3.2NH_4Fl$ und NH_3 erhalten. Monokline, dicke Täfelchen.

[2 : 1.] **$(NH_4)_2MoO_4$** entsteht durch Auflösen von gewöhnlichem oder saurem Ammoniummolybdat in NH_3 und Fällen mit Alk. oder beim Erkalten konz. Lsg. Kleine Prismen. Gemessen (Keferstein, P. A. **99**. 275; Marignac Rech. 75). SG. 2,261. (Schröder, B. **11**. 2212). An der Luft entweicht NH_3, durch H_2O wird es zersetzt (Svanberg und Struve, vergl. auch Flückiger, P. A. **86**. 594 und Werneke, Fr. **14**. 14).

Ammoniumpermolybdat $18MoO_3.14NH_3.3H_2O_2.18H_2O$ (Bärwald, Ch. C. **1885**. 424) entsteht durch Eintragen von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.H_2O$ in überschüssiges H_2O_2 und Verdunsten; citronengelbe Prismen, SG. 2,975, die gesättigte Lsg. hat SG. 1,486 bei 17,4°.

Molybdäniammoniummolybdat $NH_3.MoO_2(MoO_3)_2.5H_2O$ bildet sich bei langem Stehen von in HCl gelöstem MoO_2 mit Ammoniummolybdat neben einem blauen Oxyd. Braune Krystallmasse, gibt beim Erwärmen H_2O, NH_3 und Mo_3O_8, llösl. in H_2O zu zersetzlicher Lsg. (Rammelsberg, P. A. **127**. 291).

Natriumammoniummolybdate. [**$2Na_2O.7(NH_4)_2O.21MoO_3.15H_2O$** und **$3Na_2O.7(NH_4)_2O.25MoO_3.30H_2O$** wurden als Prismen von Delafontaine aus Natriummolybdat, NH_3 und HNO_3 erhalten.]

$NaNH_4Mo_3O_{10}+H_2O$ durch Kochen von Boraxlsg. mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ als weisser, käsiger Niederschlag (Mauro, G. **11**. 214).

Primäres Ammoniumtrisulfodimolybdat, Ammoniumpyrodisulfomolybdat $NH_4.H.Mo_2S_3O_4$ entsteht, wenn man eine 90° warme Lsg. von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ unter Schütteln tropfenweise mit NH_4HS versetzt. Der allmählich entstehende rothgelbe Niederschlag wird durch NH_4Cl dichter. Man wäscht mit H_2O, dann mit Alk. und mit CS_2, trocknet bei 40° und extrahirt nochmals mit CS_2. Ist, bei 100° im N-Strome getrocknet, H_2O-frei, zersetzt sich bei höherer T. Entsteht auch in geringer Menge aus Ammoniummolybdat und H_2S. Rothbraun, amorph, etwas lösl. in H_2O mit gelber Farbe. Gibt mit verd. Natronlauge das entsprechende Na-Salz mit konz. olivengrünes $(MoO_2)_2.15H_2O$. Konz. H_2SO_4 löst es mit gelber Farbe. Mit NH_3 entsteht ein brauner Körper, vielleicht MoO_2S. Ueberschüssiges $(NH_4)_2S$ gibt $(NH_4)_2MoS_4$ (Krüss, A. **225**. 17).

Ammoniumdisulfomolybdat $MoS_2(ONH_4)_2$. Man leitet H_2S in eine mit Eis abgekühlte Lsg. von 10 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ in 30 ccm H_2O und 40 ccm NH_3 vom SG. 0,97 und wäscht die ausfallenden Nadeln mit H_2O und Alk. (Krüss und Solereder, B. **1886**. 2729). Gelb, färbt sich bei langem Liegen an der Luft rothgelb, auch die Lsg. zersetzt sich beim Stehen (vergl. Krüss, A. **225**. 10; Debray, C. r. **46**. 1102; Bodenstab, J. pr. **78**. 186). Gibt im H-Strom erh. erst H_2O, dann auch NH_3 und im Rückstand MoS_2 und Mo, aber kein MoOS (Krüss und Solereder).

Normales Ammoniumsulfomolybdat $(NH_4)_2MoS_4$. Man leitet H_2S in eine Lsg. von 5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ in 15 ccm H_2O und 50 ccm NH_3 (SG. 0,97), bis eine Ausscheidung von Krystallen beginnt, und lässt dann zwei Tage stehen. Blutrothe Tafeln (gemessen Haushofer). Zersetzt sich bei 100° (Krüss, A. 225. 29; vergl. Berzelius). Absorptionsspectrum: Braun (Fr. 6. 89; vergl. jedoch Krüss l. c. S. 39).

Ueber NH_4-Salze komplexer Mo-Säuren, vergl. bei Mo und P, Mo und As, Mo und Sb, Mo und Sn.

Molybdän und Calcium.

[1 : 8.] **Primäres Calciumtetramolybdat** $Ca.H_2(Mo_4O_{13})_2 + 17H_2O$ entsteht aus gefälltem $CaMoO_4$ und äquivalenter Menge HCl; kleine Prismen, wlösl. in H_2O (Ullik).

[1 : 4.] **Calciumtetramolybdat** $CaMo_4O_{13}$ wurde nur in Lsg. oder als amorphe Masse (mit $9H_2O$) erhalten durch Kochen von $CaCO_3$ mit H_2O und überschüssiger MoO_3. Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. entsteht

[1 : 3.] **Calciumtrimolybdat** $CaMo_3O_{10} + 6H_2O$, Warzen (Ullik, A. **144**. 231).

[1 : 1.] **Normales Calciummolybdat** $CaMoO_4$ entsteht durch Fällung von Na_2MoO_4 mit $CaCl_2$ (Ullik). Natriummolybdat wird durch $CaCl_2$ erst beim Kochen oder nach Zusatz von Alk. gefällt. Essigsäure verhindert die Fällung. Der Niederschlag entspricht erst nach starkem Glühen der Formel $CaMoO_4$ (Smith und Bradbury, B. **24**. 2932). In mikrokryst. Pyramiden durch Schmelzen von Natriummolybdat, $CaCl_2$ und NaCl (Schultze, J. **1863**. 217).

Calciumsulfotrimolybdat $CaMo_3S_{10} + xH_2O$ entsteht durch Kochen von BaS mit H_2O und überschüssigem MoS_3. Man filtr. bei Siedehitze und lässt erkalten. Durchsichtige, glänzende, zinnoberrothe Nadeln, lösl. in HCl unter Abscheidung von MoS_3 (Berzelius, P. A. **7**. 261).

Molybdän und Strontium.

Strontiummolybdat $SrMoO_4$, analog $CaMoO_4$ (Schultze l. c.), SG. 4,1554 bei 20,5 und 4,1348 bei 21°. (Clarke, Sill. Am. J. [3] **14**. 281). Durch Fällung erhaltenes ist in 9600 H_2O von 23° lösl. (Smith und Bradbury, B. **24**. 2930).

Molybdän und Baryum.

[1 : 9.] $\mathbf{BaMo_9O_{28} + 4H_2O}$ entsteht aus $BaMoO_4$ mit verd. HNO_3; kryst., unlösl. in H_2O. Durch verschiedene Mengen von Säuren werden ebenso andere kryst. Salze mit variablem Ba-Gehalt gewonnen (Svanberg und Struve).

[1 : 8.] **Primäres Baryumtetramolybdat** $BaH_2(Mo_4O_{13})_2 + 17H_2O$ entsteht durch Eintragen von $BaCO_3$ in lösl. MoO_3, so lange sich davon

löst, Filtr. und Stehen. Aus $NaHMo_4O_{13}.8H_2O$ und $BaCl_2$; Prismen oder kryst. Niederschlag, wlösl. in H_2O, wird durch warmes H_2O zerlegt (Ullik, A. **144**. 366).

[1 : 3.] **Baryumtrimolybdat** $BaMo_3O_{10}.3H_2O$ aus $Na_2Mo_3O_{10}.H_2O$ und $BaCl_2$; flockige Fällung (Svanberg und Struve).

[1 : 2 1/2 ?.] Für die flockige Fällung aus $BaCl_2$ und gewöhnlichem Ammoniummolybdat wurde von Svanberg und Struve die Zusammensetzung $Ba_2Mo_5O_{17}.6H_2O$ gefunden (vergl. Delafontaine).

[1 : 1.] **Normales Baryummolybdat** $BaMoO_4$ entsteht durch Fällung von mit viel NH_3 versetztem gewöhnlichem Ammoniumsalz mit $BaCl_2$ (Svanberg und Struve; kryst. Pulver, wlösl. in H_2O. In deutlichen Kryst. durch Schmelzen von Natriummolybdat, $BaCl_2$ und NaCl (Schultze, J. **1863**. 217); SG. 4,6589 bei 17° oder 4,6483 beil 9,5° (Clarke, Sill. Am. J. [3] **14**. 281). Durch Fällung von Natriummolybdat mit $BaCl_2$ erhalten, ist es in 17200 Thln. H_2O von 23° lösl. (Smith und Bradbury, B. **24**. 2930).

Baryumpermolybdat $19MoO_3.BaO.2H_2O_2.13H_2O$ (Bärwald, Ch. C. **1885**. 424).

Baryumsulfotrimolybdat $BaMo_3S_{10}$, analog $CaMo_3S_{10}$; braunrothe Nadeln (Berzelius, P. A. **7**. 261).

Molybdän und Magnesium.

Molybdändioxydmagnesiumoxyd $3MoO_2.2MgO$, analog der Zn-Verbindung; graues, kryst. Pulver (Muthmann l. c.).

[1 : 16.] **Primäres Magnesiumoctomolybdat** $MgH_2(Mo_8O_{25})_2 + 29H_2O$ entsteht aus $MgMoO_4.7H_2O$ und viel HNO_3; mikrokryst., fast unlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O (Ullik, A. W. **60**. [2] 314, 321).

[1 : 8.] **Primäres Magnesiumtetramolybdat** $MgH_2(Mo_4O_{13})_2 + 19H_2O$ aus $MgMoO_4.7H_2O$ und HNO_3; kleine, glasglänzende Nadeln (gemessen Zepharowich, A. W. 58. [2] 114), llösl. in kaltem H_2O, schmilzt unter Verflüchtigung von MoO_3 bei Rothglut (Ullik, A. **144**. 335).

[1 : 3.] **Magnesiumtrimolybdat** $MgMo_3O_{10} + 10H_2O$ aus $MgMoO_4.7H_2O$ mit überschüssiger Essigsäure; Warzen (Ullik).

[1 : 2 1/3.] $\mathbf{Mg_3Mo_7O_{24} + 20H_2O}$ aus $MgMoO_7.7H_2O$ und berechneter Menge HNO_3; kleine, dicke Prismen, ziemlich lösl. in H_2O, llösl. in heissem H_2O, gibt beim Schmelzen keine MoO_3 ab (Ullik).

[1 : 1.] **Normales Magnesiummolybdat** $MgMoO_4 + 5H_2O$ durch Kochen von H_2O, MoO_3 und Magnesia alba, Filtriren und Eindampfen (Struve, A. Petersb. **12**. 145; Delafontaine, N. Arch. sc. phys. nat. **30**. 238); glänzende Prismen, verliert bei 100° etwa $3H_2O$ und schmilzt nicht beim Glühen.

$\mathbf{MgMoO_4 + 7H_2O}$ entsteht wie das vorige bei freiwilligem Verdunsten; zu Drusen vereinigte Prismen, verwittert an der Luft (Ullik, A. **144**. 212).

$\mathbf{K_2MoO_4 + MgMoO_4 + 2H_2O}$ aus gemischten Lsgn.; Krystallkrusten, schmilzt bei Rothglut (Ullik, A. **144**. 343).

$\mathbf{(NH_4)_2MoO_4 + MgMoO_4 + 2H_2O}$ aus gemischten Lsgn. oder beim Versetzen von $MgMoO_4$ mit NH_3, Abfiltriren des Niederschlages und

Verdunsten des Filtr.; kryst. (gemessen Zepharowich, A. W. 58. [2] 115), llösl. in H_2O (Ullik, A. **144**. 344).

Mischkrystalle mit Sulfat entsprechend $(NH_4)_2MoO_4 + MgMoO_4 + 6H_2O$, mit variabler Ersetzung von MoO_4 durch SO_4; glasglänzende Tafeln oder Prismen. Bei geringerem MoO_4-Gehalt auch in den Winkeln übereinstimmend mit dem isomorphen $(NH_4)_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$, bei grösserem MoO_4-Gehalt sich mehr dem $K_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$ nähernd (Zepharowich, A. W. 58. [2] 118; Ullik, A. W. 60. [2] 295).

Molybdän und Zink.

Zinkoxyd-Molybdändioxyd $2ZnO.3MoO_2$. Man schmilzt 10 g Natriumtrimolybdat mit 3 g Zn, bedeckt die Schmelze mit ZnO und erh. noch weiter, extrahirt dann die nicht gepulverte Masse abwechselnd mit HCl und KOH und trennt endlich das Produkt durch Schlämmen von MoO_2. Dunkelgraues, feines Pulver, in H_2SO_4 mit grüner Farbe lösl. (Muthmann, A. **238**. 134).

Zinkmolybdate. $ZnMo_4O_{13}$ entsteht durch Kochen von $ZnCO_3$ mit H_2O und MoO_3; amorph.

$ZnMo_3O_{10}$ aus der Lsg. des vorigen durch Verdunsten; seidenglänzende Nadeln, sehr wlösl. in H_2O, llösl. in heissem (Ullik, A. **144**. 232).

$ZnMoO_4$ entsteht durch Schmelzen von $3ZnCl_2$ mit 6NaCl und 3 Natriummolybdat; mikroskopische Nadeln, schmelzbar (Schultze, A. **126**. 49).

$ZnMoO_4 + H_2O$ bildet sich aus äquivalenten Mengen von Ammoniummolybdat und $Zn(NO_3)_2$ nach langem Stehen in kleinen Nädelchen neben etwas basischem Salz, das durch Schlämmen entfernt werden kann (Coloriano, Bl. 50. 451).

Zinkmolybdatammoniak $ZnMoO_4.2NH_3 + H_2O$ entsteht durch Digestion von $(NH_4)_6Mo_7.O_{24}$ und ZnO mit NH_3 (Sonnenschein, J. pr. 53. 339).

Molybdän und Cadmium.

Cadmiummolybdat $CdMoO_4$ fällt quantitativ aus $Cd(NO_3)_2$ durch Natriummolybdat als schweres, körniges Pulver, unlösl. in H_2O, lösl. in Säuren (Smith, Bradbury, B. **24**. 2935). Wurde von Schultze (A. **126**. 49) durch Schmelzen von 7 Thln. $CdCl_2$, 6 Thln. NaCl und 2 Thln. Natriummolybdat in gelben Blättchen erhalten.

Molybdän und Blei.

Bleimolybdat $PbMoO_4$ mit 60,73 PbO, 39,27 MoO_3 kommt als Gelbbleierz, Bleigelb in der Natur vor, entsteht durch Fällung von $Na_2Mo_2O_7$ oder $Na_2Mo_3O_{10}$ mit $Pb(NO_3)_2$. Die Fällung ist quantitativ (Chatard, B. 4. 280), im feuchten Zustand lösl. in HNO_3 oder NaOH, aber nicht

nach dem Erhitzen (Smith, Bradbury, B. **24**. 2933), unlösl. in Essigsäure (zu titrimetrischen Bestimmungen empfohlen von Schindler, Fr. **27**. 137). Weisses Pulver, schmilzt bei hoher T. und erstarrt dann kryst. mit SG. 6,62 (Cossa, C. r. **102**. 1315). Wurde auch durch Schmelzen von 24 Thln. $PbCl_2$ mit 6 Thln. NaCl und 4 Thln. Na_2MoO_4 in sechsseitigen, gelben Tafeln erhalten (Manross, A. **82**. 358). Aehnlich von Schultze (A. **126**. 51), bei Anwendung von völlig H_3PO_4-freien Materialien aber in weissen Kryst., so dass die Farbe des natürlichen $PbMoO_4$ durch PO_4-Gehalt verursacht sein dürfte. Ueber die Ursachen der rothen Färbung (organische Substanz?) vergl. auch Groth (Z. für Kryst. **7**. 592). Ueber Cr-haltende Kryst. Schultze (l. c.) Spez. Wärme 0,0827 (Kopp).

Molybdän und Quecksilber.

Mercurodimolybdat $Hg_2Mo_2O_7$ entsteht durch Fällen von $K_2Mo_3O_{13}$ mit $HgNO_3$ und rasches Auswaschen, bis das Filtr. keinen feuerbeständigen Rückstand lässt; milchige Fällung, verwandelt sich durch längeres Waschen oder auch Stehen in goldgelbe Nadeln von Hg_2MoO_4 (?) (Struve, J. pr. **61**. 467).

(Hg_2MoO_4). Aus neutralen Molybdaten fällt überschüssiges $HgNO_3$ alles MoO_3 (quantitativ) als flockigen, kryst. werdenden Niederschlag (Berzelius, vergl. von der Pfordten, A. **222**. 149). Kocht man HgO mit Ammoniummolybdat, so verwandelt sich dieses ohne NH_3-Entwicklung in ein weisses Pulver (vergl. Hirzel).

Sulfo- und Persulfomolybdate geben Niederschläge mit $HgNO_3$ und mit $HgCl_2$ (Berzelius).

Molybdän und Kupfer.

Cuprimolybdate. $\mathbf{CuMo_3O_{10} + 9H_2O}$, hellblaue Warzen (Ullik, A. **144**. 232).

$\mathbf{4CuO.3MoO_3.5H_2O}$ wird aus kochender Lsg. von $CuSO_4$ durch $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ als schweres, grünes, amorphes Pulver gefällt. Das Filtr. scheidet beim Abkühlen ein basisches Salz ab, beim Einengen: $\mathbf{(NH_4)_2O.CuO.5MoO_3.9H_2O}$. Entsteht auch durch Fällung in der Kälte als weissblauer, kryst. Niederschlag (Struve, J. pr. **61**. 468).

Ammoniumkupfersulfomolybdat entsteht nach Debray (C. r. **96**. 1616) als rother, kryst., in H_2O etwas lösl. Niederschlag durch Versetzen einer ammoniakalischen Lsg. von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.H_2O$ und $CuSO_4$ mit Ueberschuss von Schwefelammonium und Kochen der klaren Lsg.

Molybdän und Silber.

Silbermolybdat Ag_2MoO_4 mit 61,67 Ag_2O, 38,33 MoO_3 wird aus K_2MoO_4 durch $AgNO_3$ (Richter, Svanbery und Struve) als gelber

Niederschlag gefällt. Nach Smith und Bradbury (B. 24. 2934) weisse, käsige Fällung, etwas lösl. Löst sich in HNO_3, NaOH und in KCN. Schmilzt leicht zu gelber Flüss. und ist auch nach dem Erstarren in KCN lösl. Debray (C. r. 66. 735) erhielt es aus stark NH_3-haltendem Molybdat, durch Versetzen mit $AgNO_3$ und Verdunsten in farblosen Octaëdern. Trockenes Cl ist ohne Einwirkung (Krutwig, B. 1881. 304). Leitet man über $AgMoO_4$ bei gewöhnlicher T. oder besser durch ammoniakalische Lsg. in der Wärme H, so tritt Reduktion ein, und in letzterem Falle werden schwarze Octaëder erhalten, die von Wöhler und Rautenberg (A. 114. 120) als $Ag_4Mo_2O_7$ beschrieben wurden. Nach Muthmann (B. 20. 984) sind sie aber nur Ag_2MoO_4, dem etwas Ag beigemischt ist. Hält man beim Durchleiten von H die Lsg. genügend ammoniakalisch, so wird nur Ag abgeschieden.

$2Ag_2O . 5MoO_3$ aus $K_2Mo_3O_{10}$ und $AgNO_3$, gelblichweisser Niederschlag von variabler Zusammensetzung (Svanberg und Struve).

$Ag_2MoO_4 . 4NH_3$ entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von Ag_2MoO_4 in NH_3 (Widmann, Bl. [2] 20. 64).

Silberpermolybdat $32MoO_3 . 13Ag_2O . 2H_2O_2$ (?) (Bärwald, Ch. C. 1885).

Ueber Ag-Salze der komplexen Säuren vergl. bei Mo und P, Mo und Si.

Ag_2MoS_4, schwarzer Niederschlag, und **Ag_2MoS_5** (Berzelius, P. 7. 288); vergl. bei MoS_4.

Molybdän und Bor.

MoO_3 löst sich leicht in Borsäure zu klebriger, undurchsichtiger Flüss.; die Lsg. gibt beim Erkalten eine milchige Abscheidung, deren klares Filtr. beim Abdampfen Kryst. liefert. Diese geben mit Alk. ein gelbes Pulver und fast Mo-freie Borsäure (Berzelius).

Bormolybdate existiren nicht, oder entstehen jedenfalls nicht leicht (vergl. Mauro, G. 11. 214; B. 1881. 1379).

Molybdän und Aluminium.

Aluminiummolybdate. **$5Al_2O_3 . 2MoO_3 + xH_2O$** (?) wird aus Alaun und Na_2MoO_4 gefällt; weisser, amorpher Niederschlag, nach dem Trocknen hornartig. Aus der Lsg. in HCl fällt NH_3 nur ein Drittel des Al (Gentele, J. pr. 81. 414; vergl. Struve, A. 92. 267).

$K_2O . Al_2O_3 . 10MoO_3 . 15H_2O$. Man erh. $K_2Mo_2O_7$, Aluminiumhydroxyd und H_2O im zugeschmolzenen Rohr auf 150^0; kryst. Auch durch Schmelzen von Al_2O_3 mit $K_2Mo_2O_7$ entstehen Doppelsalze, die sich bei sehr hoher T. unter Abscheidung von Körnern zersetzen (Parmentier, C. r. 94. 1713).

$3K_2O . Al_2O_3 . 12MoO_3 . 20H_2O$. Man kocht Aluminiumhydroxyd oder den aus Alaun und K_2MoO_4 entstehenden Niederschlag mit $K_2Mo_3O_{10}$ längere Zeit und lässt kryst. Tafeln oder Würfel, luftbeständig, verliert bei 100^0 $6H_2O$. Umkrystallisirbar. Lösl. in 40,67 Thln. H_2O von 17^0. Nach dem Schmelzen schwer in H_2O und Säuren lösl. (Struve l. c.).

$3Na_2O . Al_2O_3 . 12MoO_3 . 22H_2O$. Man fällt Kaliumalaun mit Na_2MoO_4 und fügt HCl bis zur Lsg. hinzu. Nadeln, llösl. (Gentele l. c.).

$3(NH_4)_2O . Al_2O_3 . 12MoO_3 . 20H_2O$ entsteht beim Kochen von Ammoniummolybdat mit Aluminiumhydroxyd; kleine, glänzende Tafeln (Struve l. c.).

Molybdän und Mangan.

Manganomolybdat $MnMoO_4$ entsteht durch Schmelzen von 3 Thln. $MnCl_2$, 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriummolybdat; schmutziggelbe Krystallgruppen (Schultze, A. **126**. 55).

$MnMoO_4 . H_2O$ analog dem Zn-Salz (Coloriano). Aus $MnCO_3$ und $K_2Mo_4O_{13} . 3H_2O$ als weisses, schweres Pulver, mikroskopische, prismatische Tafeln, unverändert bei 100°, sehr wlösl. in H_2O. Gibt mit Alkalimolybdaten Doppelsalze (Struve, J. pr. **61**. 466).

Manganialkalimolybdate. $5K_2O.Mn_2O_3.16MoO_3.12H_2O$ entsteht durch Kochen von $K_2Mo_3O_{10} . 3H_2O$ mit Manganihydroxyd oder besser durch Einleiten von Cl in $K_2Mo_3O_{10}$ und successiven Zusatz von $MnSO_4$, bis die tiefrothe Flüss. nicht mehr dunkler wird. Die Mutterlauge scheint noch ein anderes Salz zu enthalten. Orangerothe Rhomboëder, verliert $9H_2O$ bei 100° und schmilzt bei höherer T., lösl. in 384 Thln. H_2O von 17°, leichter, aber unter Zersetzung, in kochendem. Gibt mit $AgNO_3$ einen Mn-haltenden Niederschlag und verwandelt sich durch $HgNO_3$ in gelbe Nädelchen.

$5(NH_4)_2O . Mn_2O_3 . 16MoO_3 . 12H_2O$, isomorph mit dem K-Salz. Lösl. in 101,7 Thln. H_2O von 17° (Struve).

Molybdän und Eisen.

Ferromolybdat $FeMoO_4$ entsteht durch Schmelzen von 3 Thln. $FeCl_2$, 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriummolybdat; dunkelbraune, monokline Prismen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von $MnCl_2$ entstehen Mn- und Fe-haltende Kryst. (Schultze, A. **126**. 55).

Ferrimolybdate. $Fe_2O_3 . 4MoO_3 . 7H_2O$ aus $FeCl_3$ und saurem Ammoniummolybdat, voluminöser, gelber Niederschlag, in grossem Ueberschuss des Fe- oder Mo-Salzes lösl., schmilzt beim Glühen und erstarrt kryst. Gibt mit verd. Säuren MoO_3 (Steinacker, J. **1861**. 238).

$Fe_2O_3 . 5MoO_3 . 16H_2O$ aus $FeSO_4$, $K_2Mo_3O_{10}$ und Einleiten von Cl. Gelbes Pulver (Struve, A. **92**. 266). (Eine Lsg. von Kalium- oder Ammoniumtrimolybdat löst beim Kochen Eisenhydroxyd zu gelber, beim Abdampfen llösl. Kryst. gebender Lsg.; Struve.)

Ueber ein dem Kaliumaluminiummolybdat (s. d.) ähnliches Fe-Salz vergl. Parmentier (C. r. **94**. 1713).

Molybdän und Kobalt.

Kobaltomolybdate. $CoMo_3O_{10} + 10H_2O$ entsteht durch Kochen von $CoCO_3$ mit MoO_3 und Verdunsten; Warzen, sehr wlösl. in H_2O, leicht in heissem (Ullik, A. **144**. 232).

$CoMoO_4$ kommt unrein als Pateroït in der Natur vor, entsteht durch Schmelzen von 1 Thl. Natriummolybdat mit $2CoCl_2$ und $2NaCl$; graugrüne, undeutliche Kryst. (Schultze, A. **126**. 54).

$CoMoO_4 . H_2O$ (analog dem Zn-Salz (s. d.), Coloriano).

$CoMoO_4 . 2NH_3 . H_2O$ entsteht aus Kobalthydroxyd, Ammoniummolybdat und wenig überschüssigem NH_3; rothe Prismen (Sonnenschein, J. pr. **53**. 340).

Molybdän und Nickel.

Nickelmolybdate. $NiMoO_4$? Analog dem Co-Salz (s. d.) erhielt Schultze (l. c.); grüne Prismen und gelbe Cl-haltige Kryst.

$NiMoO_4 . NH_3 . 2H_2O$, analog der Co-Verbindung, wird durch H_2O zerlegt.

Molybdän und Chrom.

Chromsäure-Molybdänsäure. MoO_3 wird durch eine kochende CrO_3-Lsg. zu gelber Flüss. gelöst, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt (Berzelius, P. A. **6**. 384).

$3K_2O . Cr_2O_3 . 12MoO_3 . 20H_2O$ entsteht beim Kochen einer Lsg. von $K_2Mo_3O_{10} . 3H_2O$ mit Chromhydroxyd; rosenrothe Tafeln, luftbeständig; verliert $10H_2O$ bei 100° und schmilzt beim Erhitzen. Lösl. in 38,51 Thln. H_2O bei 17°. Gibt mit $AgNO_3$ einen Cr-haltenden Niederschlag (Struve, J. pr. **61**. 457). Ueber eine ähnliche Verbindung vergl. auch Parmentier (C. r. **94**. 1713).

$3Na_2O . Cr_2O_3 . 12MoO_3 . 21H_2O$, lilafarbene, mikroskopische, vierseitige Prismen, verwittert, verliert $12H_2O$ bei 100°, llösl. in H_2O.

$3(NH_4)_2O . Cr_2O_3 . 12MoO_3 . 20H_2O$, rosarothe, kleine, quadratische Tafeln, verliert $10H_2O$ bei 100° (Struve l. c.).

Legirungen.

Nach den sehr alten Versuchen von Hjelm (vergl. Berzelius Lehrbuch) gibt Mo mit 2 Thln. Pb (unter Kohle geschmolzen) eine graue, spröde Masse, mit 8 Thln. Pb eine geschmeidige Legirung, weisser als Pb. Ag scheint sich nicht mit Mo zu legiren, Sn gibt eine graue Masse. Mit Cu entsteht eine Legirung, blasser als Cu, und noch dehnbar, wenn dieses überwiegt, mit 12 Thln. Fe eine harte, feinkörnige, mit Co oder Ni eine lichtgraue, spröde Masse.

Molybdänaluminium Al_4Mo. Man löst 1 Thl. MoO_3 in HFl, bringt zur Trockne und schmilzt den Rückstand mit 2 Thln. Kryolit, 2 Thln. KCl, NaCl und 1 Thl. Al. Der Regulus wird mit NaOH gekocht. Mikroskopische, rhombische Prismen, oberflächlich mit schwarzem Mo bedeckt, nachdem letzteres durch HNO_3 entfernt, eisengrau, lösl. in heisser HCl oder HNO_3 (Wöhler und Michel, A. **115**. 102).

Eisenmolybdän $FeMo_2$ entsteht durch Glühen von $F_2O_3 . 4MoO_3 . 7H_2O$ in H; graues Pulver, schwach magnetisch, wlösl. in Säuren, llösl. in warmer H_2SO_4 (Steinacker). Vergl. auch bei Vorkommen: Eisensauen.

Haitinger.

Wolfram.

(Tungstène, Scheel).

W (Tu); AG. 183,6; W. 2, 4, 5, 6.

Geschichtliches. Dass im Tungstein eine von den bekannten verschiedene Metallsäure enthalten sei, wurde 1781 von Scheele erkannt. Die Identität derselben mit jener des Minerales Wolfram wurde 1783 von den Brüdern Jos. und Fausto d'Elhujar erwiesen, die auch zuerst W darstellten. W wurde anfangs als Wolfram- oder Tungsteinmetall, dann vielfach als Scheel bezeichnet. In Frankreich ist der Name Tungstène noch heute üblich.

Aeltere Literatur: Scheele (Opusc. **2.** 119); Jos. und Fausto d'Elhujar (Chemische Zergliederung des W u. s. w., übersetzt von Gren, Halle 1786); Klaproth (Beitr. **3.** 44); Vauqelin und Hecht (Journ. des min. **19.** 3); Richter (Neuere Gegenst. **1.** 45; **10.** 148); Buchholz (Schw. **3.** 1); Berzelius (Schweig. J. **14.** 476; A. ch. **17.** 13; P. A. **4.** 147; **8.** 267; vergl. auch dessen Lehrbuch); Anthon (J. pr. **8.** 399; **9.** 337); Wöhler (P. A. **2.** 345; A. **73.** 190; **77.** 262; **79.** 244; **94.** 255; **108.** 258); Malagutti (A. ch. **60.** 271; J. pr. **8.** 179); Laurent (A. ch. [3] **21.** 54); v. Borck (Oefvers. A. S. **1851.** 149); Persoz (C. r. **34.** 135; **58.** 1196; J. pr. **55.** 352; A. ch. [4] **1.** 93); Margueritte (A. ch. [3] **17.** 475; J. pr. **35.** 247); Lotz (A. **91.** 49); Riche (A. ch. [3] **50.** 5; J. pr. **69.** 10); Forcher (A. W. [2] 44; J. pr. **86.** 227); Blomstrand (J. pr. **82.** 408; **89.** 230); Scheibler (J. pr. **83.** 237); Marignac (A. ch. [3] **69.** 5; [4] **3.** 5); Zettnow (P. A. **130.** 16, 240); Bernoulli (P. A. **111.** 576).

Vorkommen. Nie gediegen, am häufigsten als Tungstein (Schwerstein, Scheelit) $CuWO_4$ und als Wolframit (Wolfram) $FeWO_4$ mit $MnWO_4$ in variablen Verhältnissen. Ferner als Wolframocker WO_3, Ferberit $FeWO_4$, Hübnerit $MnWO_4$, Cuproscheelit (CaCu) WO_4, Scheelbleispath (Wolframbleierz, Stolzit) $PbWO_4$, ferner in geringer Menge in manchen Niobaten und Tantalaten. W-Mineralien kommen häufig in Gesellschaft von solchen des Sn vor, weshalb W manchmal in käuflichem Sn, namentlich in peruanischem gefunden wird (vergl. J. **1878.** S. 1111).

Darstellung. Man erh. WO_3 in H (Berzelius) bis nahe zum Weichwerden des Glases (Wöhler, A. **77**. 262); es genügt helle Rothglut (Zettnow, P. A. **111**. 16; Roscoe, A. **162**. 359). Man leitet den Dampf von Wolframoxychloriden mit H durch ein glühendes Rohr (Velar, A. **94**. 255) oder erh. (im Zinkbade) Wolframchloride in H (Roscoe). Durch Glühen von Na und WO_3 unter NaCl im Eisentiegel (Zettnow). Ein nach Riche C-haltendes W entsteht durch heftiges Glühen von WO_3 und Kohle im Kohletiegel (d'Elhujar) bei einer über dem S. des Ni liegenden T. (Zettnow). So stellte Filsinger (Chem. Ind. **1878**. 229) durch Glühen von WO_3 mit 10% Holzkohle und 2 bis 3% Harzpulver in Tiegeln und Abschlämmen des Produktes techn. reines W mit 80 bis 90% W dar. Auch durch Erhitzen von Ammoniumwolframat im Kohletiegel (Buchholz, vergl. bei Bernoulli, P. A. **111**. 576), wobei die zunächst gebildeten N-Verbindungen (s. d.) bei einer über dem S. des Ag liegenden T. zerfallen. Käufliches W enthält manchmal N.

Eigenschaften. Durch Reduktion mit H: Zinnweisses oder stahlgraues, körniges, glasritzendes Pulver. SG. 17,9 bis 18,2 (Bernoulli), 16,6 bis 18,44 (Zettnow), 19,129 (Roscoe); wenn aus sauren Salz erhalten: sammtschwarzes Pulver, SG. 18,26 bei 21°; aus Oxychloriden: ein an der Glasröhre haftender dunkelstahlfarbener, papierdicker Metallspiegel, spröde und härter als Achat, SG. 16,54 bei 21° (Uzlar); aus Chloriden: ein graues, pyrophorisches Pulver (Roscoe). Das mit Kohle dargestellte ist stahlgrau oder gelblichweiss (Octaëder?), SG. 17,6 (d'Elhujar), 17,4 (Buchholz), 17,1 bis 17,3 (Bernoulli), 17,20 bei 17,5° (Zettnow), nicht magnetisch. Jedenfalls schwieriger als Mn schmelzbar, nicht im Essenfeuer (Bernoulli), nach Desprez (C. r. **29**. 549) durch 600 Bunsenelemente in N zu einer stahlblauen Masse, die Rubin ritzt, nach Riche schon durch 200 Elemente oder in Knallgasflamme; dabei verbrennt ein Theil mit blaugrüner Flamme. Auch in grösseren Mengen mit Hülfe des durch Dynamos gelieferten Stromes leicht schmelzbar (Siemens, Huntington, Ch. N. **46**. 163). W ist luftbeständig, verbrennt an der Luft bei hoher T. H_2O wirkt erst bei Rothglut ein. HCl und H_2SO_4 wirken kaum ein, leichter HNO_3 oder Königswasser. Alkali löst es langsam. Cl wirkt bei 250 bis 300° ein, Br erst bei höherer T., mit J entsteht WJ_2. S wirkt beim Sied. langsam ein, mit CS_2 entsteht bei Glühhitze WS_2. Das aus Chlorid und H dargestellte W ist pyrophorisch, das aus WO_3 und Na gewonnene oxydirt sich beim Waschen theilweise. Das aus Oxychlorid erhaltene läuft beim Erhitzen stahlblau an und oxydirt sich auch bei höherer T. nur oberflächlich, es ist auch gegen Königswasser und kochendes Alkali beständig, wird aber von NaOCl angegriffen. Fein vertheiltes W fällt aus $AgNO_3$-Lsg. 6 Atome Ag, Au aus saurer Lsg. von $AuCl_3$, aus alkalischer rascher, reduzirt $HgCl_2$ langsam zu HgCl. K_2HgJ_4 und Hg_2SO_4 werden unvollständig reduzirt, Cu, Pt, Pd, Rh aus den Lsgn. ihrer Salze durch W theilweise gefällt, Bi, Cd und Pb gar nicht (Smith, Z. anorg. Ch. **1**. 360).

AG. 183,6. Meyer-Seubert (AG. der Elemente 1883) berechnet die vorliegenden Bestimmungen wie folgt:

Es ergab die Umwandlung von

WO_3 in W	(Berzelius, P. 4. 151; 8. 23)	187,37
„	(Schneider bei Marchand, A. 77. 263)	183,80
„	(Marchand, A. 77. 263)	183,48
„	(v. Borck, J. pr. 54. 254)	183,17
„	(Riche, C. r. 42. 205)	173,9
„	(Dumas, A. ch. [3] 55. 143)	183,5
„	(Bernoulli, P. A. 111. 597)	186,2
„	(Persoz, A. ch. [4] 1. 93)	183,60
„	(Roscoë, A. 162. 366)	183,38
W in WO_3	(Berzelius l. c.)	190,40
„	(Schneider l. c.)	183,4
„	(Marchand l. c.)	183,8
„	(v. Borck l. c.)	184,02
„	(Bernoulli l. c.)	187,019
WO_3 in H_2O (Bernoulli)		186,34
H_2O:W aus WO_3 (Bernoulli)		186,17
WCl_6:W und zu AgCl (Roscoë l. c.) . 183,45 und		183,77
$BaW_4O_{13} + 9H_2O:H_2O$ (Scheibler, J. pr. 83. 324)		183,47
Ag_2WO_4:AgCl (Zettnow, P. A. 130. 16. 240) . .		183,23
$FeWO_4$:FeO (Zettnow l. c.)		182,6

Seitdem bestimmte nochmals Wedell (Am. Ch. J. 8. 280) das AG. durch Reduktion von WO_3 zu 184,04 (H = 1). Persoz (A. ch. [4] 1. 93) hielt die Ansicht, dass WO_3 wie W_2O_5 zu schreiben und demnach dem W ein anderes AG. zu geben, durch eine Bestimmung der D. von WCl_6 für gerechtfertigt (vergl. hierüber Marignac, A. ch. [4] 3. 66 und Roscoe, A. 162. 354). Bezüglich AG. des W siehe auch bei Friedheim und Meyer (Z. anorg. Ch. 1. 80).

Werthigkeit. Die Existenz der Verbindungen WCl_2, WCl_4, WCl_5, WCl_6, $WOCl_4$, WO_2, WO_3, WO_2Cl_2 u. s. w. von welchen WCl_5 WCl_6 und $WOCl_4$ durch Bestimmung der D. auf ihre Molekulargrösse geprüft sind, würde zu W = 2, 4, 5, 6 führen.

Wolfram und Sauerstoff.

Die beständigste O-Verbindung des W ist WO_3, neben welcher noch WO_2 und ungenügend untersuchte intermediäre Oxyde bekannt sind. Durch Reduktion von Wolframaten in saurer Lsg. werden Lsgn. erhalten, die soviel $KMnO_4$ reduziren, wie der Umwandlung von WO_2 in WO_3 entspricht. Den intermediären Oxyden entsprechen WCl_5 und WBr_5 sowie die aus diesen und durch gelinde Reduktion von Wolframaten zu erhaltenden blauen Lsgn. und vielleicht auch die Wolframbronzen. Diese merkwürdigen Verbindungen haben die empirische Formel $M(WO_3)_x$, in welcher M aber nur ein Alkalimetall sein kann.

Wolframdioxyd.

Wolframsuboxyd, braunes Oxyd.

WO_2; MG. 215,52 (Minimum); 100 Thle. enthalten 85,19 W, 14,81 O.

Entsteht durch Rothglühen von WO_3 mit Kohle (Buchholz), durch ganz schwaches Glühen von WO_3 in H als braunes Pulver (Berzelius, vergl. Wöhler, A. **73.** 198; **77.** 262), pyrophorisch, bei längerem Verweilen in kaltem H aber nicht mehr pyrophorisch. Enthält leicht blaues Oxyd oder W (Riche, A. ch. [3] **50.** 5). Entsteht durch Umsetzung von WCl_4 mit H_2O als brauner Niederschlag; auch allmählich aus WCl_2 und H_2O neben H (Roscoe, A. **162.** 358). Aus WO_3 durch Zn und HCl in metallisch glänzenden Pseudomorphosen (Wöhler, P. A. **2.** 345), besser ebenso aus gelösten Metawolframaten als braunes, nicht luftbeständiges Pulver (Riche); bei Anwendung von 27%iger HCl erhält man eine vorübergehend blaue, dann schwarze, schwarzgrüne, endlich rothbraune Lsg., welche W als WO_2 enthält (von der Pfordten, A. **222.** 158).

SG. 12,1109 (Karsten). Verglimmt an der Luft zu WO_3 (Berzelius), das feuchte WO_2 oxydirt sich leicht an der Luft, das völlig (in H) getrocknete ist ziemlich haltbar (Riche). Gibt mit kochender Kalilauge Wolframat und H, beim Schmelzen mit Na_2CO_3 Wolframat und W (Wöhler). Beim Erhitzen in Cl entsteht WO_2Cl_2 (Roscoe), in NH_3 ein N-haltender Körper, bei starkem Glühen W (Wöhler). W lösl. in kalter HCl oder H_2SO_4, llösl. beim Kochen und mit rother Farbe, die Lsg. scheidet ganz allmählich blaues Oxyd ab; sie wird schon durch Spuren von HNO_3 oder Cl entfärbt. Auch KOH löst roth, die Lsg. entwickelt H und gibt ebenfalls blaues Oxyd. Unlösl. in NH_3. Reducirt Cu- und Hg-Salz (Riche). Die rothbraune Lsg. zeigt im Absorptionsspectrum nur rothes Licht mit wenig Gelb und Grün, sie absorbirt an der Luft O und entspricht bei direkter Titration mit $KMnO_4$ nicht mehr WO_2 (man versetze mit $MnSO_4$ und Ueberschuss von $KMnO_4$, dann mit $FeSO_4$ und titrire zurück (von der Pfordten).

Blaue Wolframoxyde (zwischen WO_2 und WO_3: W_2O_5, W_3O_8, W_4O_{11}?). Leitet man H über auf 250° erhitztes WO_3, so entsteht W_2O_5 (Malagutti, A. ch. **60.** 273), unlösl. in Königswasser (Riche); W_3O_8 (v. Uslar, Beitr. zur Kenntniss des W und Mo., Göttingen 1855, nach Gmelin-Kraut **1876.** [II] (2) 91). Aus stark glühendem WO_3 und CO entsteht luftbeständiges W_4O_{11} (Göbel, Gmelin). Durch Glühen von saurem Ammoniumwolframat bei Luftabschluss erhielt Malagutti indigblaue Körper, die, an der Luft geglüht, ohne oder auch mit merklicher Gewichtszunahme in WO_3 übergehen (vergl. Uslar). Schulze (J. pr. [2] **21.** 439) erhielt durch Glühen von 3 Thln. WO_3 mit 1 Thl. KJ, Auskochen mit KOH und H_2O stark metallglänzende, mikroskopische Kryst., die unter Aufnahme von 0,5% O reines WO_3 geben. WCl_5 oder WBr_5 gibt mit H_2O sogleich eine blaue Lsg. (Roscoe, A. **162.** 363). Wässerige Lsgn. von WO_3 oder Wolframaten werden durch gelinde Reduktion leicht blau oder grünlich, z. B. WO_3 auf Papier im Sonnenlicht (Liesegang, Ch. C. **1865.** 943), Metawolframsäure mit

Schwefelammonium (Scheibler, J. pr. **83**. 313), Wolframat mit $SnCl_2$ (Bunsen, A. **138**. 289) etc. W und konz. H_2SO_4 oder HCl geben blaues Oxyd, auch feuchtes WO_2 durch Oxydation an der Luft. Dieses Oxyd wird von HNO_3 leicht angegriffen (Riche). Mit Essigsäure gekochte Wolframate geben elektrolysirt einen blauen Körper (Smith, B. **13**. 753).

Wolframtrioxyd.

Wolframsäure, Scheelsäure.

WO_3; MG. 231,48 (Minimum); 100 Thle. enthalten 79,32 W, 20,68 O.

Bildung und Darstellung. Entsteht immer beim Glühen zersetzlicher W-Verbindungen an der Luft. Man glüht $WO_3.H_2O$ oder Hg_2WO_4 oder Ammoniumwolframat, letzteres bei genügendem Luftzutritt. Vergl. unten bei Darstellung von W-Verbindungen. Kryst. WO_3 entsteht durch heftiges Glühen von amorphem W (Bernoulli, P. A. **111**. 595; Schafařik, A. W. **47**. 246) oder durch Schmelzen desselben mit Borax (Nordenskjöld, P. A. **114**. 612). Als Sublimat im Porzellanofen, schon im Glasrohr beim Erhitzen im HCl-Strom (Debray, Schafařik), auch durch Erhitzen eines Gemenges von Na_2WO_4 und Na_2CO_3 in NaCl eingebettet bei Weissglut als Sublimat (Debray, C. r. **55**. 287).

Zur technischen Gewinnung von Na_2WO_4 aus Wolframit mischt man 100 Thle. calc. Soda, 150 Thle. fein gemahlenen Wolframit und 15 Thle. $NaNO_3$, erh. 4 bis 5 Stunden auf einer gusseisernen, 75 kg fassenden Pfanne im Flammofen, laugt mit H_2O aus, dampft (nach eventuell nöthigem Neutralisiren) ein und lässt kryst., die Mutterlauge lässt man in kochende halbverd. HCl fliessen, um so $WO_3.H_2O$ zu erhalten (Franz, J. pr. [2] **4**. 238; vergl. auch Philipp, Hofmann's Ber. **1875**. 745). — Nach Philipp wird in England auch bei Verarbeitung W-haltender Zinnerze viel Wolframat als Nebenprodukt gewonnen, welches reich an Metawolframat ist, ferner kommt für Wolframstahlbereitung durch Rösten und Waschen mit HCl gereinigtes Wolframerz in den Handel. — Nach Huntington (B. **1884**. 203) trennt sich bei Anwendung von Na_2CO_3 und kieseligen Flussmitteln das Alkaliwolframat von der Schlacke als schwere Schicht, so dass es abgestochen auch durch wiederholtes Verschmelzen noch gereinigt werden kann. — Nach Scheibler (J. pr. **83**. 239) schmilzt man Wolframit mit 0,33 Thl. Na_2CO_3 $1^1/_2$ bis 2 Stunden in ganz gefüllten gusseisernen Tiegeln, kocht mit H_2O aus (der Rückstand wird nochmals aufgeschlossen, er enthält Niob), neutralisirt die kochende Lsg. beinahe völlig mit HCl und erhält durch Kryst. $Na_{10}W_{12}O_{41}.28H_2O$. Aus den Mutterlaugen kann man durch $CaCl_2$ noch Ca-Salz fällen, das zuletzt mit Kalkwasser zu waschen und mit HCl zu zersetzen ist. — Zettnow lässt aus dem Auszug der Sodaschmelze direkt $Na_2WO_4.2H_2O$ kryst. und aus den Mutterlaugen nach Zusatz von HNO_3 Parawolframat. $WO_3.H_2O$ kann aus den Na-Salzen durch Eingiessen der kochenden Lsg. in HCl (1:1) erhalten werden. Man wäscht mit verd. HCl (Zettnow) oder macht den Niederschlag durch Einleiten von Dampf oder Zusatz von NH_4Cl dichter (Roscoe) oder man zersetzt durch Erhitzen mit 0,66 resp. 0,33 Thln. konz. H_2SO_4, wäscht mit H_2O, erh. noch-

mals mit konz. H_2SO_4 und wäscht neuerdings. So erhält man H_2O-haltendes, Na-freies, aber in NH_3 schwer lösl. WO_3 (Zettnow). — Scheibler verwandelt in Ca-Salz und zersetzt dieses mit HCl. Durch Auflösen von $WO_3.H_2O$ in NH_3 (dabei kann noch SiO_2 und Nb zurückbleiben) und Kryst. erhält man $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, aus welchem man durch oxydirendes Glühen reines WO_3 erhält. Diesem haften immer noch leicht Spuren von Na an, welche eine grünliche Färbung desselben bedingen. Durch tagelanges Kochen des NH_4-Salzes mit öfter erneuerter HNO_3 und Glühen des Rückstandes wird rein gelbes (also Na-freies) WO_3 gewonnen (vergl. Bernoulli, P. A. **111**. 590). — Die direkte Zersetzung des Wolframits mit HCl (und 0,25 HNO_3) gibt ebenfalls $WO_3.H_2O$, welche durch Lösen in NH_3 von Gangart etc. zu trennen ist. Indess ist so sehr schwer ein Fe- und Mn-freies Präparat zu gewinnen (Schneider, J. pr. **50**. 154; vergl. übrigens Bosch, J. pr. **54**. 254; Lotz, A. **91**. 51; Riche, A. ch. [3] **50**. 36; Persoz, A. ch. [4] **1**. 97; Marignac, A. ch. [3] **69**. 12 und Eisenmanganwolframsäure S. 676). — Wöhler verwandelte Wolframit durch Schmelzen mit $CaCl_2$ in Calciumwolframat. — Berzelius schmolz mit 2 Thln. K_2CO_3, fällte mit HNO_3, löste in Schwefelammonium und erhielt WO_3 durch Rösten des aus dieser Lsg. durch Säuren gefällten WS_3.

Tungstein wird durch Säuren unter Abscheidung von $WO_3.H_2O$ leicht zersetzt. Nach Wedell (Am. J. 8. 380) erhält man daraus ganz reine WO_3 wie folgt: Man behandelt mit Königswasser, schmilzt mit $KHSO_4$, löst in H_2O und fällt fraktionirend mit $HgNO_3$. Die ersten Theile werden mit Königswasser zersetzt, die Säure mit Na_2CO_3 geschmolzen und — zur Entfernung von Mo — auf 300 g mit 150 g Weinsäure versetzt, mit wenig HCl angesäuert und mit H_2S behandelt. Das Filtr. wird kochend mit je 20 bis 30 ccm Lsg. von $HgNO_3$ fraktionell gefällt. Die ersten Fällungen sind grünlich. — Nach Corleis (auch Traube, N. Jahrb. Min., Geol. u. Paläont. Beilagebd. **7**. 232) ist käufliches WO_3 oft Mo-haltig (vergl. bei $(NH_4)_2WS_4$) nach Friedheim und Meyer (Z. f. anorg. Ch. **1**. 76) auch käufliche Wolframate. Letztere entfernen Mo wie folgt: Natriumwolframat wird in kochendem H_2O gelöst und durch Zusatz von HCl bis zur schwachen Alkalalinität der Flüss. und Krystallisirenlassen in Parawolframat übergeführt. Dadurch werden 0,8 des Mo beseitigt. Die Lsg. des Salzes wird durch Kochen mit der äquivalenten Menge WO_3 in Metawolframat verwandelt, aus dessen Lsg. durch H_2S nur Mo aber kein W gefällt wird. Durch Filtr., Abdampfen, Lösen, abermaliges Filtr., Oxydiren mit Bromwasser, Neutralisiren mit NaOH, Krystallisiren erhält man dann reines Parawolframat.

Eigenschaften. Citronengelbes, zartes Pulver, auch in Pseudomorphosen des NH_4-Salzes, färbt sich beim Erhitzen dunkler. SG. 7,16 (Zettnow, Knorre). Die Kryst. sind diamantglänzend, weingelb (Schařik), rhombische Tafeln (gemessen, Nordenskjöld), Octaëder oder rektanguläre Prismen (Debray), grünliche Prismen (Bernoulli), grünlich bei einem Gehalte von Spuren von Na (Roscoe, A. **162**. 349) und weisslichgelb bei einem Gehalte an K (Knorre). SG. 5,274 (Herapath), 6,12 (d'Elhujar), 7,1306 (Karsten), 6,302 bis 6,384 (Nordenskjöld). SW. 0,0798 (Regnault), 0,0894 (Kopp). Schmilzt leicht im Gebläsefeuer (Riche), sublimirbar (s. o.). Unlösl. in H_2O und Säuren, auch

in kochender konz. H_2SO_4. Lösl. in KOH, K_2CO_3, NH_3, in schmelzendem K_2CO_3, $KHSO_4$ auch K_2WO_4. Nach Schultze (J. pr. [2] **21**. 437, 441) auch in schmelzenden Chloriden bei Luftzutritt unter Entwickelung von Cl. Bei Luftabschluss (im CO_2-Strom) reagirt es mit den Chloriden des Ca, Mg, Co, Ni, Fe, nicht mit jenen des Pb, Ag und der Alkalien nach $MCl_2 + 2WO_3 = MWO_4 + WO_2Cl_2$. Gibt beim Erhitzen in H je nach der T. W, WO_2 oder blaues Oxyd; in Cl WO_2Cl_2; mit S, H_2S oder HgS WS_3; in NH_3 eine N, O und W haltende Verbindung; mit Kohle WO_2 oder W; mit K oder Na unter Lichtentwickelung W. TCl_3 ist bei 200° ohne erhebliche Einwirkung (Michaelis, J. **1871**. 250).

[**$2WO_3.H_2O$**] bleibt beim Trocknen des gelben oder weissen Hydrates bei 100 bis 110° zurück (Braun, J. pr. **91**. 39).

$WO_3.H_2O$, gelbes Hydrat, entsteht bei Zersetzung von gewissen Wolframaten durch überschüssige Säure in der Hitze, aus Metawolframaten nur bei längerem Kochen. Complexe Säuren (vergl. bei W und P, W und As, W und B, W und Si) geben nur unter gewissen Umständen $WO_3.H_2O$, daher erhält man kein $WO_3.H_2O$ aus Parawolframaten bei Gegenwart von H_3PO_4 etc. $WO_3.H_2O$ bildet sich auch bei Zersetzung von NH_4-Salz durch Cl (Dumas, A. ch. [3] **55**. 144) und kann direkt aus Wolframit oder Tungstein durch kochendes Königswasser erhalten werden. Verliert bei 100° die Hälfte seines H_2O (Braun, J. pr. **91**. 39), ist bei 200° noch beständig (Laurent).

$WO_3.2H_2O$ (?), weisses Hydrat, entsteht bei Zersetzung von Wolframaten durch Säuren in der Kälte. Wurde auch in dem milchig gewordenen Filtr. bei anhaltendem Waschen von WO_3 beobachtet; bei Zersetzung von WCl_5, $WOCl_4$, WO_2Cl_2 mit H_2O oder an der Luft (Forcher, A. W. **44**. [2] 173); beim Kochen von Parawolframat mit WO_3 etc. (Marignac). Weiss, amorph, schmeckt bittersüss, röthet Lackmus, etwas lösl. in reinem H_2O, aber fast nicht in ungesäuertem. Verwandelt sich beim Kochen oder langem Stehen mit verd. Säuren in gelbes Hydrat. Nach Berzelius enthält es immer etwas der fremden Säure, nach Marignac (A. ch. [3] **69**. 14) und d'Elhujar auch Alkali. Verliert $1H_2O$ über H_2SO_4, ohne gelb zu werden, bei 100 bis 110° bleibt noch ½ H_2O (Braun). (Vergl. über dieses Hydrat auch Riche, A. ch. [3] **50**. 41, Anthon, J. pr. **9**. 6).

Metawolframsäure $WO_3 + xH_2O$ ($H_2W_4O_{13} + 7H_2O$? Scheibler). Aus Ammoniummetawolframat und $PtCl_4$ (Laurent, A. ch. [3] **21**. 62) aus Ba-Salz und H_2SO_4 (Scheibler, J. pr. **83**. 310) oder Pb-Salz und H_2S (Forcher, A. W. **44**. [2] 180) und Verdunsten über H_2SO_4 (vergl. auch Persoz, C. r. **34**. 135 und Lotz, A. **91**. 52). Kryst. aus syrupöser Lsg. in schwefelgelben Octaëdern. Die Lsg. ist stark sauer, intensiv bitter und anscheinend nicht giftig. SG. bei p % an $WO_3 = 1 + 0{,}00903\,p + 0{,}0000633\,p^2 + 0{,}00000141\,p^3$ (hieraus berechnet sich für $p = 100$ das hypothetische SG. von WO_3 als Metawolframsäure gelöst zu 3,946). Konz. Lsgn. scheiden beim Stehen weisses Hydrat ab, verd. gerinnen beim Kochen wie Eiweiss unter Abscheidung von weissem, dann gelbem Hydrat. Metawolframsäure ist eine starke Säure, so dass nach Zusatz von $BaCl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ Ba-Salz auskryst., sie löst Fe unter H-Entwickelung (und gleichzeitiger Blaufärbung), H_2S ist ohne Einwirkung, Schwefelammonium reduzirt, es kryst. schwarzblaue, mikroskopische Würfel (S-Verbindung?) (Scheibler). Die Bildungswärme der

Metawolframate steht in der Mitte zwischen jener der Sulfate und Nitrate. Gef. für das K-, Na-, Sr-, Ba-Salz 14,05, 14,24, 14,76, 15,4 Cal. Für die Ueberführung des Na- oder Ba-Salzes in normales Wolframat Entwickelung von 3,36 und 4,1 Cal. (Pèchard, C. r. **108**. 1167). Gibt mit H_3PO_4 direkt Phosphorwolframsäuren (Pèchard), wird durch organische Basen gefällt (Scheibler).

Colloide Wolframsäure. Man versetzt verd. HCl mit einem geringen Ueberschuss einer 5%igen Lsg. von Natriumwolframat und dialysirt (dabei vermehrt sich das Volumen durch Osmose viel mehr als bei SiO_2). Die reine Säurelsg. wird weder durch Säuren noch durch Salze oder Alk. pectisirt. Beim Abdampfen bleiben glasige Blättchen, die zuweilen Glastheilchen von der Oberfläche des Gefässes abreissen. Bleibt bis 200° unverändert und löst sich dann in 0,25 Thl. H_2O zu einer wie Gummi klebrigen Flüss., auf welcher Glas schwimmt. Lsgn. mit 5, 20, 50, 66,5, 79,8 % trockener Säure haben SG. von 1,0475, 1,2168, 1,8001, 2,396 und 3,243 bei 19°. Die Lsg. ist farblos, schmeckt nicht sauer, sondern bitter, adstringirend und gibt mit Karbonaten CO_2 und kryst. Salze. Trockene Säure verändert sich über 200° unter Verlust von 2,42 % H_2O (Graham, Proc. R. Soc. **1864**; P. A. **123**. 539). Aus der Gefrierpunkterniedrigung ergibt sich ein MG. von 679 bis 995; berechnet für $H_2W_3O_{10}$: 714 (Sabanejeff, B. **1890**. c. 87).

Wolframsaure Salze (Wolframate) existiren mit den verschiedensten Verhältnissen zwischen Säure und Base, so dass ihre Klassifizirung lange Zeit zu grosser Verwirrung Anlass bot, auch heute noch nicht endgiltig geregelt ist. Die gewöhnlichen Salze sind normale Salze M_2WO_4; ferner Parawolframate $M_6W_7O_{24}$ oder $M_{10}W_{12}O_{41}$, und Metawolframate $M_2W_4O_{13}$. Die beiden ersteren entsprechen der gewöhnlichen Wolframsäure (gelbes oder weisses unlösl. Hydrat von WO_3), letztere der lösl. Metawolframsäure. Zahlreiche andere Relationen zwischen Base und Säure wurden noch in zum Theile gut definirten Salzen aufgefunden (vergl. bei W und K, W und Na, W und NH_4). Die normalen und Parawolframate wurden ursprünglich als einfach und zweifachsaure Salze beschrieben, später (1845) unterschied Margueritte ein- bis sechsfach saure Salze und Laurent (1847) normale, Iso-, Meta-, Para- und Polywolframate. Vergl. hierüber Scheibler (J. pr. **83**. 273). Die leicht zu erhaltenden Parawolframate (Laurent) wurden durch Lotz und Scheibler (nach Persoz, A. ch. [4] **1**. 93 gleich $R_4W_5O_{16}$) auf $R_6W_7O_{24}$, durch Laurent und Marignac auf $R_{10}W_{12}O_{41}$ bezogen. Beide Formeln beanspruchen fast identische Zusammensetzung und ist auch aus derjenigen verschiedener Doppelsalze kein entscheidender Schluss zu ziehen (vergl. Knorre). Marignac nimmt übrigens Salze beider Formeln an. Lefort (A. ch. [5] **9**. 93; **15**. 321; **17**. 470; **25**. 200) beschrieb neuerdings noch Reihen von Wolframaten, deren Existenz aber nach Knorre (J. pr. [2] **27**. 83) sehr zweifelhaft ist. Er erhielt durch Neutralisation von Na_2WO_4 mit Essigsäure in der Kälte $Na_2W_2O_7 . 6H_2O$ und durch Eingiessen einer konz. Lsg. von Na_2WO_4 in kochenden halbverd. Eisessig und Erkalten auf 4 bis 5° eine ölige Abscheidung von $Na_2W_3O_{10} . 4H_2O$. Aus letzterem Salz durch Versetzen mit Metallacetaten und Alk. andere Salze meistens als amorphe halbweiche Massen. Knorre erhielt statt $Na_2W_2O_7 . 6H_2O$ das gewöhnliche Parawolframat und hält sämmtliche Triwolframate Leforts für Gemenge.

Wolframsäure hat die Fähigkeit, sich mit den Säuren des J, P, As, Sb, Si, B, auch des V zu „komplexen Säuren“ zu vereinigen, und zwar gewöhnlich in mehreren Verhältnissen. Viele derartige zum Theil sehr wohl charakterisirte Salze sind dargestellt worden und dürften vordem wohl manchmal zu Irrthümern in Betreff der eigentlichen Wolframate Anlass gegeben haben. Durch Behandlung von Parawolframaten mit H_2O_2 wurden Hyperwolframate MWO_4 erhalten.

Parawolframate geben mit verd. HCl eine weisse, HCl enthaltende Fällung, welche durch Kochen gelb wird. Fügt man aber HCl nur ganz allmählich zu der kochenden Lsg. hinzu, so erfolgt Verwandlung in Metasalz, welches auch durch Kochen von Parawolframat mit $WO_3 . H_2O$ unter theilweiser Auflösung der letzteren entsteht. Metawolframate werden durch Säuren in der Kälte nicht gefällt wohl aber bei langem Stehen oder Kochen mit überschüssiger Säure. Bei Gegenwart von H_3PO_4, H_3AsO_4 etc. bilden sich leicht „komplexe Säuren“, die durch Säuren nicht gefällt werden (manche geben mit viel Säure kryst. Abscheidungen), wesshalb auch Parawolframate mit überschüssiger H_3PO_4 keine Fällung geben. SO_2, HJ, Oxal-, Wein-, Citronensäure fällen Parawolframate nicht, hindern aber auch nicht die Fällung durch HCl. Essigsäure fällt die normalen Wolframate nicht, kocht man mit Essigsäure, so erzeugen Mineralsäuren erst nach vorheriger Uebersättigung mit NH_3 eine Fällung (Zettnow). Metawolframate und Salze der komplexen Säuren werden durch überschüssiges Alkali in gewöhnliche Wolframate verwandelt. Auch beim Glühen werden Metawolframate in gewöhnliche verwandelt. Manchmal werden Wolframpräparate durch blosses Liegen an der Luft blau (Reduktion durch Staub etc). Zn und HCl, H_2SO_4 (besser H_3PO_4, nicht HNO_3) gibt mit allen W-Salzen blaue Lsgn., die bei Anwendung von konz. HCl schliesslich braunroth werden. $SnCl_2$ fällt einen gelblichweissen, beim Erwärmen mit etwas HCl (aber nicht bei Gegenwart von Wein- oder Essigsäure) blau werdenden Niederschlag. $FeSO_4$ fällt braun, der Niederschlag wird durch Säuren nicht blau. K_2SO_3 gibt auch beim Erhitzen keine Blaufärbung, beim Ansäuern nur schwache. H_2S bildet mit Parawolframaten Sulfosalze, die durch Säuren einen hellbräunlichen, in Schwefelammonium lösl. Niederschlag geben. Auch $WO_3 . H_2O$ löst sich in Schwefelammonium. Metawolframsäure wird durch H_2S nicht gefällt, durch Schwefelammonium blau. Auch Phosphorwolframate werden durch H_2S nicht gefällt. $K_4Fe(CN)_6$ gibt so wie andere K-Salze mit Natriumparawolframat eine Abscheidung von K-Salz, bei Gegenwart von Säure eine gelbe (bei 1:20000) oder braune Färbung resp. braune Gallerte. Gerbsäure fällt bei Gegenwart von freier Säure chokoladebraun. Parawolframate geben Niederschläge mit fast allen Salzen der Schwermetalle. $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$ nach Zusatz von NH_4Cl und $Pb(NO_3)_2$ fällen weiss, $HgNO_3$ gelblichweiss, $AgNO_3$ weiss, in NH_3 lösl. Metawolframate werden durch Ba-, Ca-, Mg-Salz nicht gefällt wohl aber durch Pb, und Mercurosalz. Durch letzteres auch alle komplexen Säuren. Bei der Elektrolyse (Smith, B. 13. 753) scheinen neutrale Wolframate nicht verändert zu werden. Mit Essigsäure gekocht entsteht ein blauer, dann brauner, nicht luftbeständiger Körper. Ueber das Verhalten von Dulcit und mehratomigen Alkoholen zu Metawolframaten vgl. Klein (C. r. 99. 144), über die (sehr starke) Beeinflussung der optischen Aktivität der Weinsäure, der Zuckerarten etc. durch

Wolframate vergl. Klein (C. r. **89**. 484), Gernez (C. r. **104**. 783; **106**. 1527; **108**. 942) und Landolt (A. B. **1887**. 957). WO_3 gibt mit Borax eine weisse, nach der Reduktion blutrothe Perle, die durch Sn milchweiss wird; mit Phosphorsalz entsteht eine gelbe, in der Reduktionsflamme eine blaue Perle, leichter bei Zusatz von Sn, bei Gegenwart von Al oder Si nur durch Sn. Bei Gegenwart von Fe ist die Reduktionsperle kalt blutroth, mit Sn reduzirt grün (Berzelius). Nach Ross (Ch. N. **41**. 187) bewirkt Gegenwart von H_3PO_4 Bläuung der Boraxperle in der Reduktionsflamme und verhindert die kleinste Menge H_3PO_4 das Gelb- oder Farbloswerden der Boraxperle in der Oxydationsflamme, so dass diese blau bleibt. Wolframate sind ohne charakterisirende Färbung. Die blauen und rothen Reduktionsprodukte geben keine besonders charakteristischen Absorptionsspectren (vergl. bei WO_2). Viele komplexe Wolframsäuren sind gelb. Das schwer zu erhaltende Funkenspectrum des W wurde von Thalèn (A. ch. [4] **18**. 202) beschrieben. Faraday (P. A. **70**. 37) fand WO_3 und Wolframoxyd diamagnetisch. Bei quantitativer Bestimmung des WO_3 kann dieselbe aus Salzen durch wiederholtes Abdampfen mit HCl (Scheele) oder auch durch Fällung mit $HgNO_3$ (in der Kälte, vergl. von der Pfordten, B. **16**. 508) abgeschieden werden oder man benutzt die Reduktion des WO_3 in stark saurer Lsg. zu WO_2 (s. d.).

Physiologische Wirkung. Bernstein-Kohan (Centralbl. für med. Wissensch. **1891**. 44) fand die tödtliche Dosis bei subcutaner Injektion von Natriumwolframat für Kaninchen zu 70 mg, für Hunde zu 125 mg per Kilo Körpergewicht. Vom Darme aus erfolgt fast keine Resorption.

Anwendung von W-Verbindungen (vergl. Philipp, Hofmanns Ber. über chem. J. 745). Vergl. auch bei W-Legirungen. Natriumwolframat wird als Flammenschutzmittel für Stoffe etc., die mit einer Lsg. desselben imprägnirt werden, verwendet, und eignet sich hierzu besonders wegen seiner Indifferenz gegen Farben (Versmann und Oppenheim 1859). Ferner kann es als Beize für Wollenzeug dienen, es wurde zur Darstellung einer schwarzen Tinte etc. empfohlen. Als Pigmente sind $WO_3.H_2O$ (gelb), W_2O_5 (blau), WO_2 (braun), $BaWO_4$ (weiss), ferner Ni-, Cr-, Co-, Sn- und Fe-Wolframate (grün, dunkelgrün, violett resp. blau, indigoblau und chamois) in Vorschlag gebracht worden, ebenso die „Wolframbronzen“. Cr- und Cu-Wolframat wurden auch zur Erzeugung von Anilinschwarz verwendet (Spick, D. **189**. 255). Nach Eisenmann (D. **263**. 540) lässt sich WO_3 resp. Phosphorwolframsäure (30 gr Natriumwolframat, 5 gr Na_2HPO_4, 350 H_2O und etwas H_2SO_4) als Ersatz der Chromsäure bei Bunsenelementen verwenden. Die Flüss. regenerirt sich an der Luft, weshalb Eisenmann rotirende Elektroden vorschlug. Phosphorwolframsäure dient in der Analyse als Alkaloidreagens.

Metaluteowolframsäure (?) $H_2W_4O_{13} + 6H_2O$. Von Lefort (A. ch. [5] **25**. 205) wurde durch anhaltendes Kochen von 2 Thln. $Na_2W_2O_7$ mit 1 Thl. Arsensäure, Abdampfen, Ausziehen mit Alk. und wiederholte Krystallisation eine Säure erhalten, die ebenso wie ihre Salze gelb gefärbt ist. Da dieselbe im Marsh'schen Apparate keine As-Reaktion gibt, auch mit H_3PO_4 statt H_3AsO_4 dieselbe Säure erhalten wird, erklärt er sie für eine der Metawolframsäure isomere Säure.

Hyperwolframsäure HWO_4. Salze derselben werden erhalten durch Kochen einer Lsg. von Natrium- oder Ammoniumparawolframat mit H_2O_2. Sie bilden gelbe Lsgn., die mit HNO_3 kein $WO_3.H_2O$ abscheiden. Durch Alkalien werden sie zerstört und geben O, aus KJ wird J und aus HCl wird Cl abgeschieden (Péchard, C. r. **112**. 1060) vergl. bei $Na_2WO_4.H_2O$.

Wolfram und Chlor.

Die älteren Angaben über die Wolframchloride, welche nach Blomstrand (J. pr. **82**. 408) vielfach mit einander verwechselt werden, lassen sich nach diesem in folgendes Schema zusammenfassen, wo die unter einander stehenden Formeln demselben Körper zukommen:

1824.	Wöhler, P. A. **2**. 345 . . .	WCl_2	?	WCl_3
1835.	Malagutti, A. ch. 60 . . .	—	W_2Cl_5	—
1838.	Rose, P. A. **40**. 395 . . .	—	WCl_3	$WClO_2$
1851.	v. Borck, J. pr. **54**. 254 . .	W_2Cl_5	WCl_2	—
1857.	Riche, A. ch. **1856**. 372, **1857**. 184	WCl_2	WCl_2O	—
1861.	Blomstrand (l. c.) . . WCl_3,	W_2Cl_5,	WCl_2O	$WClO_2$.

Forcher (J. pr. **86**. 227) hat dann, im Allgemeinen ähnliche Resultate erhaltend, einen wesentlich aus WCl_2O bestehenden Körper als W_2Cl_5 beschrieben (vergl. Blomstrand, J. pr. **89**. 230). In neue Formeln umgesetzt und durch die Resultate Roscoe's (A. **162**. 349) ergänzt, ergiebt sich die Reihe: WCl_6, WCl_5, WCl_4, WCl_2, WCl_4O, WCl_2O_2. Alle diese Körper können aus WO_3, Kohle und Cl entstehen, auch durch CCl_4 oder CO und Cl kann die Chlorirung von WO_3 bewirkt werden (Watts, Bell, Soc. **33**. 442; Quantin, C. r. **104**. 223). Vosmar (Fr. **28**. 324) erhielt Oxychloride aus technischem Ferrowolfram und Cl. Ueber die die Einwirkung von PCl_5 auf WO_3 betreffende Literatur vergl. Schiff (A. **197**. 185).

Wolframdichlorid.

WCl_2; 100 Thle. enthalten 72,19 W, 27,81 Cl.

Entsteht, wenn man WCl_6 durch H bei höherer T. (aber nicht bei zu hoher, da sonst W entsteht, daher am besten im Zn-Bade) reduzirt; lose, graue Masse, ohne Glanz und kryst. Struktur, nicht luftbeständig. H_2O löst etwas unter bräunlicher Färbung, der grössere Theil zerfällt unter H-Entwickelung in WO_2 und HCl. Reagirt mit mit HNO_3 beladenem H nach: $2WCl_2 + 2HNO_3 + 3H_2O = 2WO_3 + 4HCl + NH_4.NO_3$ (Roscoe, A. **162**. 359).

Wolframtetrachlorid.

WCl_4; 100 Thle. enthalten 56,48 W, 43,52 Cl.

Wird aus dem bei Darstellung von WCl_5 bei der Dest. in CO_2 bleibenden Rückstand erhalten, indem man diesen im CO_2-Strom im

Schwefelsäurebade unter mehrmaligem Zurückgiessen des Destillates (wodurch etwa entstandenes WCl_2 wieder chlorirt werden soll) erh. Lose, graubraune, kryst. Masse, nicht schmelzbar und nicht flüchtig, zerfällt bei stärkerem Erhitzen in WCl_5 und WCl_2. Bei der T. des geschmolzenen Zn gibt es mit H pyrophorisches W. Es ist etwas hygroskopisch, gibt mit H_2O braunes Oxyd und eine grünlich-braune Lsg., die beim Verdunsten im Vakuum Spuren von Kryst. zeigt (Roscoe, A. **162**. 358).

Wolframpentachlorid.

WCl_5; MG. 360,45; 100 Thle. enthalten 50,94 W, 49,06 Cl.

Entsteht beim Erhitzen von WCl_6 im CO_2- oder H-Strom. Man dest. WCl_6 mehrmals bei einer etwas über dem Sied. liegenden T. in einem Strome von H, und sobald dabei ein fester Rückstand bleibt, in CO_2. Glänzende, schwarze, nadelförmige Kryst. (gepulvert grün), schmilzt bei 248° (244° Blomstrand) und erstarrt bei 242°, ohne zu dekrepitiren. Sied. 275,6. Der Dampf ist grünlichgelb. D. bei 350° = 175,6 bis 179,9 (H = 1), bei 440° = 185,7 bis 186,4, berechnet für WCl_5: 182,8. Wlösl. in CS_2 mit blauer Farbe, sehr hyproskopisch, gibt mit H_2O eine olivengrüne Lsg., doch wird der grössere Theil in blaues Oxyd und HCl umgesetzt. Gibt beim Erhitzen in O $WOCl_4$ neben Cl (Roscoe, A. **162**. 356; vergl. Blomstrand, J. pr. **82**. 425; **89**. 230).

Wolframhexachlorid.

Wolframsuperchlorid.

WCl_6; MG. 395,82; 100 Thle. enthalten 46,38 W, 53,62 Cl.

Entsteht aus W und Cl bei dunkler Rothglut unter Erglühen. Die Bildung von Oxychloriden ist äusserst schwer zu vermeiden. Man erh. zunächst das W in H, verdrängt H durch Cl und entfernt eventuell doch noch entstehende nadelförmige, lockere Kryst. zunächst durch Erhitzen. Durch wiederholtes Umsublimiren des Produktes im Cl-Strom können dann niedrigere Chloride entfernt werden. Teclu (A. **187**. 255) erhielt es aus WO_3 und PCl_5 neben $POCl_3$ beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 170°. Schwarz-violettes krystall. (tesseral, Teclu) Sublimat oder braunrothe geschmolzene Tropfen, die bei vollständigem Erkalten heftig dekrepitiren. Aus CS_2 in sechsseitigen braunen Kryst. (ein mit solchen Kryst. gefülltes, zugeschmolzenes Rohr explodirte beim Oeffnen heftig unter Dekrepitiren der Kryst.). Schmilzt bei 275° (korr.) und erstarrt bei 270°, bei Gegenwart von ganz wenig Oxychlorid bei viel niedrigerer T. (S. 183° Riche; 170° Blomstrand; 180° Forcher; 189° Teclu). Siedet mit dunkelbraunrothem Dampfe bei 346,7° unter 759,5 mm (300° Debray). SG. des Dampfes (H = 1) bei 350° = 190,9, bei 440° = 168,8 statt 198,5 (vergl. auch Debray, C. r. **60**. 820 und Rieht, B. 3. 666). Zerfällt beim Kochen (unter Ueberleiten von CO_2) langsam in WCl_5 und Cl. Gibt beim Erhitzen in H WCl_4, WCl_2, W. Llösl. in CS_2, nach Teclu auch in $POCl_3$. Verändert sich nicht an

feuchter Luft, bei Gehalt an $WOCl_4$ entsteht aber sofort HCl, auch H_2O wirkt auf reines WCl_6 erst über 60^0 ein, unter Bildung von Cl-haltendem WO_3. Gibt nach Laval (B. **1873**. 1464) in O erh. $WOCl_4$. (Roscoe, A. **162**. 351; vergl. Blomstrand, J. pr. **82**. 417).

Wolframoxytetrachlorid.

$WOCl_4$; MG. 341,04; 100 Thle. enthalten 53,84 W, 4,68 O, 41,48 Cl.

Entsteht leicht aus den Chloriden des W. Durch Erhitzen von W in O-haltendem oder feuchtem Cl, von WO_3 und Kohle oder WS_2 in Cl, auch von WO_2Cl_2 für sich oder von WCl_5 oder WCl_6 in O (neben Cl) (Blomstrand etc., siehe die älteren Angaben [S. 642] über W und Cl), auch beim Erhitzen von WCl_6 mit Oxalsäure (Debray). Man leitet am besten die Dämpfe von WCl_6 über erh. WO_3 oder WO_2Cl_2 (Roscoe, A. **162**. 360). $WOCl_4$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von 1 bis 2 Mol. PCl_5 auf WO_3 (oder Na_2WO_4) bei gewöhnlichem Druck. Man entfernt $POCl_3$ durch Dest. aus dem Oelbade, trennt mit CS_2 von WO_3 und durch vorsichtige Sublimation von WO_2Cl_2 (Schiff, A. **197**. 185). Lange, dunkelrothe, durchsichtige Nadeln. Schmilzt bei $210,4^0$ (korr.) (199 bis $197,5^0$ Riche; 204^0 Blomstrand; 208 bis 210^0 Schiff) und erstarrt bei $206,7^0$. Siedet bei $227,5^0$ mit hellrothem Dampf. SG. des Dampfes bei 350^0 170,2 bis 175,8; bei 440^0 171,3 bis 171,7 (vergl. auch Debray, C. r. **60**. 820). Gibt beim Erhitzen in feuchter Luft sofort gelbes Oxyd und HCl (Roscoe). Lässt sich in O sublimiren, allmählig WO_2Cl_2 gebend (Blomstrand l. c.). Gibt im Cl-Strom, wiederholt über C dest., WCl_6 (Roscoe). Zersetzt sich mit H_2O unter Zischen in WO_3 und HCl.

Wolframdioxychlorid.

WO_2Cl_2; 100 Thle. enthalten 64,14 W, 11,15 O, 24,71 Cl.

Entsteht in ähnlicher Weise wie $WOCl_4$, neben diesem. Am besten durch Ueberleiten von Cl über mässig erw. WO_2 und Sublimation (Roscoe). Auch beim Ueberleiten von CO_2 über ein glühendes Gemenge von WO_3 und $CaCl_2$ (Schulze, J. pr. [2] **21**. 441). Hellgelbe, vierseitige Blättchen, sublimirt ohne zu schmelzen, dabei theilweise in WO_3 und $WOCl_4$ zerfallend. Ist an feuchter Luft beständig und wird von kaltem H_2O nicht zersetzt (Roscoe, A. **162**. 362). Forcher (J. pr. **86**. 236) gab einen S. von 265 bis 267^0 an (vergl. Wöhler, Riche und Blomstrand l. c.).

Wolfram und Brom.

Ueber ältere Angaben vergl. Blomstrand (J. pr. **82**. 429), welcher WBr_5, $WOBr_4$ und WO_2Br_2 beschrieb.

Wolframdibromid.

WBr_2; 100 Thle. enthalten 53,51 W, 46,49 Br.

Man leitet H über im $ZnCl_2$-Bade erh. WBr_5, wobei WBr_5, $WOBr_4$ und Br dest.; blauschwarzer, sammetartiger Rückstand. Gibt mit H bei hoher T. W. Verhält sich gegen H_2O und gegen HNO_3 analog dem WCl_2 (Roscoe, A. **162**. 363).

Wolframpentabromid.

WBr_5; 100 Thle. enthalten 31,52 W, 68,48 Br.

Man erh. W in Br-Dampf unter sorgfältigstem Fernhalten von O und H_2O, dunkelbraune Nadeln, S. 276° (korr.), erstarrt bei 273° und siedet bei 333° mit dunkelbraunem Dampfe. Zersetzt sich sofort an feuchter Luft oder mit H_2O zu blauem Oxyd und HBr, bei der Dest. unter Abspaltung von Br (Roscoe, A. **162**. 362; vergl. Borck und Blomstrand l. c.).

Wolframoxytetrabromid.

$WOBr_4$; 100 Thle. enthalten 35,40 W, 3,08 O, 61,52 Br.

Entsteht in ähnlicher Art wie $WOCl_4$ aus W und O-haltendem Br, aus WO_3, Kohle und Br (vergl. Blomstrand, J. pr. **82**. 430). Man leitet Br-Dampf über ein erh. Gemenge von gleichen Theilen WO_2 und W und trennt von weniger flüchtigem WO_2Br_2 durch vorsichtige Dest. (Roscoe, A. **162**. 364). Braunschwarze, glänzende Krystallnadeln, S. 277° (korr.), Sied. 327°. Verhält sich gegen feuchte Luft und H_2O ähnlich wie $WOCl_4$.

Wolframdioxybromid.

WO_2Br_2; 100 Thle. enthalten 48,96 W, 8,51 O, 42,53 Br.

Man leitet Br über erw. WO_2, oder WBr_5 über erh. WO_3 (Roscoe). Von Borck (J. pr. **54**. 254) durch Einwirkung von Br auf WO_2, WS_2, WO_3 + Kohle oder blaues Oxyd erhalten; hellrothe, durchsichtige (in der Hitze schwarze), prismatische Kryst. (gepulvert gelb), nahe bei Rothglut flüchtig unter theilweiser Zersetzung in WO_3 und $WOBr_4$. Kaltes H_2O ist ohne Einwirkung (Roscoe; vergl. Blomstrand und Borck).

Wolfram und Jod.

Wolframdijodid, WJ_2 entsteht in ganz geringer Menge beim Ueberleiten von J-Dampf über erh. W oder WO_2; metallisch-grüne Schuppen, nicht unzersetzt flüchtig. H_2O zersetzt es nicht (Roscoe, A. **162**. 366).

Kaliumwolframjodat $K_2H_3WJO_8$ oder $2K_2O.2WO_3.J_2O_5.3H_2O$ entsteht aus Lsg. von K_2WO_4 mit der berechneten Menge Jodsäure. Anfangs scheiden sich glänzende Schuppen jodfreier Polywolframate, dann obiges Salz, verunreinigt mit etwas Kaliumpolywolframat, in mikroskopischen Nadeln ab (Blomstrand, J. pr. **40**. 327).

Wolfram und Fluor.

$WO_3.H_2O$ löst sich in HFl zu milchiger Flüss., durch Abdampfen und Aufnehmen mit H_2O bleibt ein beim Glühen nur in NH_3-Atmosphäre sein Fl abgebender Körper zurück (Berzelius, P. A. **4**. 147). Nach Riche (A. ch. [3] **50**. 41) kryst. aus einer Lsg. von $WO_3.H_2O$ in HFl wieder Hydrat. Durch Auflösen von normalen Wolframaten in HFl entstehen Wolframoxyfluorid-Fluormetalle. Sie ätzen Glas auch im trockenen Zustande und geben mit Säuren nur langsam $WO_3.H_2O$ (Marignac, A. ch. [3] **69**. 67).

$KFl.WO_2Fl.H_2O$ aus $K_{10}W_{12}O_{41}.11H_2O$ und sehr überschüssiger HFl; rhombisch (gemessen), bei 100° H_2O-frei. Dissociirt mit H_2O (Marignac, A. ch. [3] **69**. 70).

$2KFl.WO_2Fl_2.H_2O$ aus K_2WO_4 und HFl oder durch Lösen von $WO_3.H_2O$ in HFl und Zufügen von KOH bis zum eben bleibenden Niederschlag; grosse, dem B_2O_3 ähnliche Schuppen (Berzelius), gemessen (Marignac), wird bei 100° H_2O-frei, dabei zu Pulver zerfallend, schmilzt beim Glühen. Bei Luftzutritt entweicht dabei HFl.

$2NaFl.WO_2Fl_2$ (Berzelius). Krystall. (gemessen), schmilzt bei dunkler Rothglut, an der Luft entsteht dabei Na_2WO_4 (Marignac). Ueber Verhalten von Ammoniumwolframat zu HFl vergl. Marignac (A. ch. [3] **69**. 65), er erhielt

$NH_4Fl.WO_2Fl_2.H_2O$, rhombische Prismen (gemessen), nur aus HFl umkrystallisirbar.

$2NH_4Fl.WO_2Fl_2$, llösl. in H_2O.

$4NH_4Fl.WO_2Fl_2 + (NH_4)_2WO_4$, Reguläroctaëder, wird durch H_2O zersetzt.

$ZnFl_2.WO_2Fl_2 + 10H_2O$, triklin.

$CuFl_2.WO_2Fl_2 + NH_3$.

Wolfram und Schwefel.

Wolframdisulfid.

Wolframsulfür, Wolframsulfuret.

WS_2; MG. 247,56 (Minimum); 100 Thle. enthalten 74,16 W, 25,84 S.

Man schmilzt W mit S oder glüht WO_3 mit 6 Thln. HgS bei Luftabschluss (Berzelius, Borck, J. pr. **54**. 254). Aus weissglühender WO_3 durch Ueberleiten von S-Dampf oder H_2S, auch durch Glühen von WS_3 (Berzelius). Nach Riche (A. ch. [3] **50**. 26) durch Glühen von $K_2W_2O_7$ mit S und Auswaschen mit H_2O. Aus WS_3 durch

Schmelzen mit KCN neben KCNS (Uslar, A. 94. 256). Aus ganz trockenem $(NH_4)_2WS_4$ durch Glühen in CO_2 (Corleis, A. **232**. 262). Schwarzes Pulver, welches sich zu stahlgrauen, metallglänzenden Massen komprimiren lässt (Berzelius). Graphitähnliche, abfärbende, weiche Nädelchen (Riche). Zersetzt Wasserdampf bei starker Rothglut (Regnault). Wird durch Schmelzen mit KCN nicht verändert (Uslar), bei sehr anhaltendem Erhitzen in H zu W reduzirt (Riche, Corleis).

Wolframtrisulfid.

Wolframsulfid.

WS_3; MG. 279,54 (Minimum); 100 Thle. enthalten 65,68 W, 34,32 S.

Man löst $WO_3.H_2O$ in einem Sulfhydrat oder leitet H_2S in Ammoniumwolframat und fällt durch überschüssige Säure (Berzelius). Man zersetzt $(NH_4)_2WS_4$ mit HCl, filtrirt und wäscht bei völligem O-Abschluss (Corleis, A. **232**. 264). Auch direkt aus Wolframit durch Schmelzen mit 0,2 Thln. Kohle, 3 Thln. S und 3 Thln. Na_2CO_3 bei schwacher Rothglut, Auslaugen und Zersetzen mit Säure (Uslar, Gmelin-Kraut **1876**. II. [2] 103). Leberbraune Fällung, nach dem Trocknen schwarz, wlösl. in H_2O mit gelber Farbe, leichter beim Kochen. Aus der Lsg. wird es durch NH_4Cl zum grösseren Theile gefällt. Wird durch Kochen mit HCl dunkler, bleibt aber lösl. Gibt beim Kochen mit H_2O etwas H_2S. Beim Erhitzen entweichen H_2S und H_2O, während WS_2 zurückbleibt (Berzelius). Nach Borck (J. pr. **54**. 255) enthält es O und H_2O chemisch gebunden. Lösl. in kaltem $KHCO_3$ (Corleis). Mit Alkalisulfiden entstehen Sulfosalze. Ueber colloïdales Sulfid vergl. Wimsinger (Acad. Belge [3] **15**. 390).

Oxysulfid wird nach Berzelius durch Säuren aus einem Gemisch von Wolframat und Sulfowolframat gefällt.

Ueberschichtet man $(NH_4)_2WS_4$ mit Alk.-Ae. und fügt HCl zu, so erhält man eine braunrothe, ätherische Lsg., die einen 20,69 S haltenden Rückstand lässt (Corleis).

Von den Sulfowolframsäuren H_2WS_4, H_2WSO_3, $H_2WS_2O_2$. H_2WSO_3 sind nur Salze bekannt (s. d.).

Wolfram und Stickstoff.

Wolframchlorid (aus W und luftfreiem Cl) reagirt mit NH_3-Gas unter Entwickelung von NH_4Cl-Dämpfen. Erw. man dann im NH_3-Strom bis zur Verflüchtigung von allem NH_4Cl, so bleibt eine graue, gaskohlenähnliche Masse, deren Zusammensetzung etwas variabel ist. Bei mässig hoher T. entsteht W. Aehnliche Körper entstehen durch Erhitzen von Wolframchlorid mit NH_4Cl. Durch Glühen von W in CN entstehen N-haltende, mit C gemengte W-Verbindungen (Wöhler, A. **73**. 198; **105**. 258). Nach Rideal (Soc. **1889**. 41) beibt W oder blaues Oxyd in NH_3 unverändert, WO_2Cl_2 und $WOCl_4$ werden in der Kälte angegriffen, ersteres gibt anscheinend nur WO_2.

Triwolframnitrid W_3N_2, von Uhrlaub (Die Verbindungen einiger Metalle mit N. Göttingen 1859; nach Gmelin-Kraut, **1877**. II. [2] 114) durch Erhitzen von Wolframchlorid in NH_3 auf eine gewisse, schwer einzuhaltende T. erhalten.

$\mathbf{W_2N_3}$ entsteht aus $WOCl_4$ und NH_3; auch aus WCl_6 und NH_3 und Auswaschen des gebildeten NH_4Cl mit H_2O; schweres, halbmetallisches Pulver, unlösl. in KOH, HNO_3 und verd. H_2SO_4. Gibt mit konz. H_2SO_4 NH_3 und WO_3 (Rideal l. c.).

Wolframnitridamid $W_3N_6H_4$, Hauptprodukt aus Wolframchlorid und NH_3. Gibt bei Luftabschluss heftig geglüht W, auch bei schwachem Glühen in H. Gibt an der Luft erh. NH_3 und verbrennt dann zu WO_3. Säuren und KOH sind ohne Einwirkung, schmelzendes KOH gibt NH_3. Zerlegt in der Wärme NH_3 in N und H (Wöhler l. c.).

$\mathbf{W_5N_4H_4}$ entsteht aus obigem durch ganz gelindes Erwärmen in H; mehr grau als dieses (Wöhler).

$\mathbf{WN_2.WO_3}$ entsteht durch mehrfach wiederholtes Glühen von WO_3 mit NH_4Cl (Rideal l. c.).

Wolframnitridamidoxyd $W_7N_8H_4O_4$ (?) (Wöhler). Nach Rideal: $W_5N_6H_3O_5$ entsteht, wenn man NH_3 über fein gepulvertes, geglühtes WO_3 bei kaum sichtbarem Glühen des Rohres leitet. Aehnliche Körper entstehen aus WO_2 und durch Glühen von K_2WO_4 mit NH_4Cl (von Wöhler, P. A. 2. 347 früher für WO_2 angesehen). Rein schwarz, kann in Pseudomorphosen der Säure, auch in solchen des NH_4-Salzes erhalten werden. Unlösl. in Säuren und Alkalien, lösl. in NaClO. Gibt beim Glühen für sich NH_3, beim Glühen in H W, an Luft unter Verglimmen WO_3. Wird von H_2O bei 230° nicht angegriffen. Zersetzt schon bei ziemlich niedriger T. NH_3 in N und H.

Wolfram und Phosphor.

Phosphorwolfram W_4P_2 (nur P bestimmt). Erh. man ein Gemisch 23 bis 30 g WO_3 mit 9/7 Thln. roher (Ca-haltender) Phosphorsäure während einer Stunde im Kohletiegel auf Nickelschmelzhitze, so erhält man eine graue, blasige Masse, deren Hohlräume mit bis zu zollgrossen Kryst. ausgekleidet sind. Dunkelstahlfarbene, sechsseitige Prismen von lebhaftem Metallglanz, SG. 5,207, verbrennt im O mit grossem Glanze. Unlösl. in Säuren und Königswasser, aber lösl. in schmelzendem Gemisch von $NaCO_3$ und $NaNO_3$, schmilzt nicht beim S. des Mn, leitet die Elektrizität. Verändert sich nicht beim Glühen an der Luft.

$\mathbf{W_3P_4}$ entsteht durch Glühen von W in P-Dampf unter Feuererscheinung; dunkelgraues, schwer oxydables Pulver (Wöhler und Wright, A. 79. 244).

Phosphorwolframsäuren.

Die Fähigkeit der Wolframsäuren, sich mit H_3PO_4 zu hochmolekularen Säuren zu vereinigen, wurde von Scheibler (B. **1872**. 801) erkannt, während früher (Zettnow, P. A. **130**. 259) die durch Phosphate bewirkte Veränderung der Parawolframate auf die Bildung von Meta-

wolframaten zurückgeführt wurde. Später untersuchte Gibbs (B. **1877.** 1384; Am. J. **2.** 217, 281; **4.** 377; **5.** 361, 391; **7.** 313, 392) zahlreiche Salze solcher „komplexer“ Säuren. Sprenger untersuchte namentlich die Säure mit $24WO_3$, Kehrmann (B. **20.** 1805, 1811; **24.** 2326 und A. **245.** 45; Z. f. anorg. Ch. **1.** 428) auch jene mit $16WO_3$, von denen er zwei annimmt und für die er auch Konstitutionsformeln angibt. Péchard (C. r. **109.** 301; **110.** 754) untersuchte die Säuren mit $12WO_3$ und zeigte auch die allgemeine Bildung der Säuren aus H_3PO_4 und Metawolframsäure.

Phosphorwolframate werden durch Kochen von Lsgn. von Wolframaten mit Phosphaten erhalten; durch Schmelzen dieser Salze oder durch Kochen von $WO_3.H_2O$ mit Phosphaten (Gibbs). Die freien Säuren erhält man durch Zersetzung des Mercurosalzes mit HCl, durch Verdunsten von Lsgn. von H_3PO_4 und Metawolframsäure (Péchard) oder auch nach Drechsel (B. **20.** 1452) wie folgt: Man löst 500 g möglichst reines Natriumparawolframat und 250 g Na_2HPO_4 in 500 g H_2O, kocht, fügt 700 bis 800 ccm HCl (SG. 1,14) zu, dampft bis zur Krystallhaut ein, lässt erkalten und schüttelt mit Ae. Die unterste, schwere Lsg. gibt nach Verjagen des Ae. auf dem Wasserbade Kryst. der Säure. Die Methode gründet sich darauf, dass Ae. und Phosphorwolframsäure eine schwere, nicht in jedem Verhältniss mit Ae. mischbare Lsg. gibt, der überschüssig zugesetzte Ae. schwimmt als dritte Schicht über der wässerigen Salzlsg. Das SG. einer so erhaltenen Lsg. ist 1,6175; sie enthält 59,57% bei 100° getrockneter Säure. Aus rein wässeriger Lsg. wird durch Ae. eine Lsg. vom SG. 1,525 und durch Sättigen von Ae. mit Kryst. der Säure eine Lsg. vom SG. 2,083 erhalten.

Die nach Drechsel's Methode erhaltene Säure ist wohl hauptsächlich $P_2O_5.24WO_4.xH_2O$, vielleicht mit andereren vermengt (vergl. Kehrmann, B. **20.** 1813 und Brandhorst, Kraut, A. **249.** 373). Die genaue Formulirung dieser hochmolekularen Verbindungen ist schwierig, da die Analyse nicht genügend Genauigkeit bietet, auch die verschiedenen Säuren unter einander sehr ähnlich und in einander umwandelbar sind. Zweifellos ist die selbstständige Existenz mehrerer solcher Säuren; ziemlich wahrscheinlich jener mit 12, 16, 20, $24WO_3$ für $1P_2O_5$.

Die Phosphorwolframsäuren sind in saurer Lsg. beständig, H_2S wirkt kaum, Zn nur wenig ein. $HgNO_3$ gibt gelbe, in H_2O fast ganz unlösl. Niederschläge. Durch Kochen mit Alkalien werden sie in Phosphat und Wolframat gespalten. Sie schmecken meist bitter und geben sehr wlösl. Fällungen mit Alkaloiden, Harnstoff, Albumin etc. (Scheibler, Gibbs).

$$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 24.$$

Phosphorduodeciwolframsäure $P_2O_5.24WO_3 + 40$, 48,5, 53, 59, $61H_2O$ oder $H_3PW_{12}O_{40} + xH_2O$. Man verdampft ein Gemisch entsprechender Mengen H_3PO_4 und Metawolframsäure (Péchard). — Man kocht 24 Mol. Na_2WO_4 mit 2 Mol. Na_2HPO_4, säuert mit HNO_3 an, fällt mit $HgNO_3$, zersetzt das Mercurosalz mit HCl und verdunstet im Vakuum (Gibbs, Am. J. 2. 217). — Man suspendirt Baryumwolframat in H_2O und genügender Menge H_3PO_4, zersetzt mit kleinem Ueberschuss von H_2SO_4, kocht, entfernt H_2SO_4 durch eben genug Baryt und verdunstet (Spren-

ger, J. pr. [2] 22. 418). — Durch genaue Zerlegung des Ba-Salzes (s. d.). Vergl. auch oben Drechsel's Methode, die man aber nach Brandhorst und Kraut (A. 249. 373) besser auf gereinigtes Na-Salz (s. u.) anwendet. — Ueber den H_2O-Gehalt dieser Säure differiren die Angaben. Gibbs fand $53H_2O$ und in einer aus $6K_2O.P_2O_5.18WO_3.26H_2O$ dargestellten 40, nach Umkryst. $61H_2O$. Péchard fand 59, Sprenger $61H_2O$, Brandhorst und Kraut 53 und in einer durch Umkryst. des Na-Salzes aus HNO_3 erhaltenen Säure $48,5H_2O$, letztere Säure war rhomboëdrisch. Kryst. aus syrupöser Lsg. in tesseralen Octaëdern oder Würfeln. Verwittert sehr leicht. Verhalten zu Ae. s. o. Nach Kehrmann und Freinkel (B. 24. 2327, vergl. Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 428) ist die reine, aus HCl-haltendem H_2O umkryst. Säure und ihre Salze nicht gelb, sondern fast farblos, und gibt ebenso wie ihre Salze in saurer Lsg. mit K- oder NH_4-Salz dichte, feinvulperige Niederschläge, die in H_2O fast unlösl. sind. Salze dieser Säure entstehen immer, wenn ein beliebiges Wolframat, sei es ein normales, sei es ein Polywolframat in wässeriger Lsg. mit H_3PO_4 oder einem Phosphat vermischt und mit HCl, HNO_3, H_2SO_4 im Ueberschusse versetzt wird (Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 428).

$3K_2O.P_2O_5.24WO_3.11(17)H_2O$ entsteht direkt aus entsprechenden Mengen von K_2HPO_4 und Na_2WO_4 durch Ueberschuss von HCl; körnige Kryst.; weniger lösl. in H_2O als das Na-Salz (Gibbs), in H_2O bei Gegenwart eines Ueberschusses an $H_3PW_{12}O_{40}$ fast ganz unlösl. (Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 430).

$2Na_2O.P_2O_5.24WO_3.27H_2O$. Man löst 1000 g $Na_2WO_4.2H_2O$ und 100 g kryst. Na_2HPO_4 in 4 l H_2O, mischt mit 750 g vierfach verd. HCl (SG. 1,15), dampft zur Trockne, extrahirt mit 2,5 l eines Gemisches von Alk. und Ae., dest. ab, oxydirt den Rückstand mit ganz wenig HNO_3 und kryst. aus H_2O. Gelbe Kryst. (SG. 4,722). Eine auf 20° abgekühlte, heiss ges. Lsg. enthält 64,1% Salz. Llösl. in Alk., wlösl. in NaCl-Lsg. Eine Lsg. mit p % an H_2O-haltigem Salz hat bei 20° das SG. von $0,99797 + 0,00844p + 0,0000018p^2 + 0,0000017243p^3$, ebenso für H_2O-freies Salz $= 0,99797 + 0,009148p + 0,00000217p^2 + 0,0000021885p^3$. Gibt an Ae. freie Säure ab und verwandelt sich in das folgende Salz (Brandhorst und Kraut l. c.; vergl. auch Gibbs, sowie Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 429).

$3Na_2O.P_2O_5.24WO_3.22H_2O$ (Brandhorst und Kraut), **xH_2O** (Kehrmann und Freinkel). Man versetzt eine Lsg. von 24 Mol. Na_2WO_4 und 1 bis 1,5 Mol. Na_2HPO_4 (welche alsbald alkalisch wird) successive unter Rühren mit HCl, bis sich ein Krystallpulver ausscheidet; durchsichtige, farblose, reguläre Octaëder oder rhomboëdrische Tafeln, llösl. in H_2O, verwittert leicht (Kehrmann und Freinkel l. c.).

$3(NH_4)_2O.P_2O_5.24WO_3.20H_2O$ variirt etwas in seiner Zusammensetzung, feinkörniger Niederschlag, wlösl. in H_2O (Gibbs).

$BaO.P_2O_5.24WO_3.60H_2O$ und

$2BaO.P_2O_5.24WO_3.59H_2O$ aus berechneten Mengen Säure und $BaCO_3$ (Sprenger).

$3BaO.P_2O_5.24WO_3.58H_2O$ aus Säure und so viel — aber nicht mehr — $BaCO_3$, wie sich darin löst; reguläre Octaëder, llösl. (Sprenger). Ein gleiches Salz mit $46H_2O$ erhielt Gibbs aus mehreren Natriumphosphorwolframaten durch $BaCl_2$ in salzsaurer Lsg. ebenfalls in

Octaëdern. Ein gleiches Salz (mit nicht bestimmtem H_2O) erhielten Kehrmann und Freinkel aus ges. Lsg. des Na-Salzes durch ges. Lsg. von $BaCl_2$ in regulären, verwitternden Octaëdern.

$Na_2O.2BaO,P_2O_5.24WO_3.46H_2O$ aus saurem Na-Salz und $BaCO_3$ (Brandhorst und Kraut).

$3CuO.P_2O_5.24WO_3.58H_2O$, grüne, reguläre Kryst. (Sprenger).

$Ag_2O.P_2O_5.24WO_3.60.H_2O$ und

$3Ag_2O.P_2O_5.24WO_3.58H_2O$ (Sprenger).

$$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 22.$$

Salze dieser Reihe entstehen aus Salzen der Reihe 1 : 24 durch Karbonate neben etwas Wolframat. Sie entsprechen einer Säure $P_2O_5.22WO_3.7H_2O$, doch werden aus ihnen durch HCl Salze der (1 : 24)-Säure regenerirt (Kehrmann und Freinkel l. c. und Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 435).

$2K_2O.P_2O_5.22WO_3.6H_2O$ aus dem (1 : 18)-Salz (Gibbs).

$7K_2O.P_2O_5.22WO_3.xH_2O$, grosse Quadratoctaëder, llösl. in H_2O (Kehrmann und Freinkel).

$3(NH_4)_2O.P_2O_5.22WO_3.21H_2O$ entsteht manchmal neben dem (1 : 24)-Salz als wlösl., kryst. Fällung (Gibbs).

$4BaO.P_2O_5.22WO_3.41H_2O$, Kryställchen (Gibbs).

$7BaO.P_2O_5.22WO_3.59,5H_2O$ (Sprenger l. c.), **$53H_2O$** (Kehrmann und Freinkel und Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 435).

$x(Ba + [NH_4])O.P_2O_5.22WO_3.yH_2O$ (Kehrmann und Freinkel).

$3BaO.4Ag_2O.P_2O_5 22WO_3 + xH_2O$, hellgelbe, wlösl. Kryst. (Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 435).

$$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 21.$$

$3H_2O.P_2O_5.21WO_3 + xH_2O$. (Kehrmann und Freinkel, B. **24**. 2326; **25**. 1966; Kehrmann l. c.; Freinkel, Dissert., Basel 1892).

$3(NH_4)_2O.P_2O_5.21WO_3 + xH_2O$.

$3K_2O.P_2O_5.21WO_3 + xH_2O$.

$3Ag_2.P_2O_5.21WO_3 + xH_2O$.

$$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 20.$$

$P_2O_5.20WO_3 + 62H_2O$ entsteht aus entsprechenden Mengen H_3PO_4 und Metawolframsäure durch Abdampfen; Reguläroctaëder, leicht verwitternd (Péchard). Durch Umkryst. aus H_2O wurde eine gleiche Säure mit $50H_2O$ in Rhomboëdern erhalten.

$6BaO.P_2O_5.20WO_3 + 48H_2O$ entsteht durch Mischen von Na_2WO_4 und Na_2HPO_4 nach 24 : 2, 18 : 2 oder 12 : 2 Mol., Ansäuern und Versetzen mit $BaCl_2$; schöne, farblose Kryst., llösl. (Gibbs).

$$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18\ (?).$$

$6K_2O.P_2O_5.18WO_3 + 23H_2O\ (30H_2O)$ entsteht aus kochenden Lsgn. von 20 Mol. Na_2WO_4 und $2Na_2HPO_4$ durch Essigsäure und Alk. und

Umsetzung des ausgeschiedenen Salzes mit K-Salz. Gibt, durch Hg-Salz in Säure verwandelt, $P_2O_5.24WO_3 + 40H_2O$.

$K_2O.5H_2O.P_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$ (Gibbs).

$P_2O_5 : WO_3 = 1:16$.

$P_2O_5.16WO_3 + 69H_2O$ entsteht aus entsprechenden Mengen von H_3PO_4 und Metawolframsäure; farblose Octaëder (Péchard). Kehrmann (B. **20.** 1805 und A. **245.** 45) erhielt durch Kochen einer kaltges. Lsg. von 1 Mol. Na_2WO_4 mit mehr als 4 Mol. H_3PO_4 ein Gemenge von drei Na-Salzen, die durch Sättigen der Lsg. mit KCl in K-Salze umgewandelt und völlig ausgeschieden werden. Durch Umkrystallisationen erhielt er als Hauptprodukt das α-Anhydrophosphorwolframat, die anderen beiden K-Salze nur in geringen Mengen. Salze der gleichen Säure entstehen nach Kehrmann aus Wolframaten und allen anderen Phosphorwolframaten, wenn sie mit überschüssiger H_3PO_4 bei Gegenwart eines Alkalisalzes gekocht werden.

α-Anhydrophosphorluteowolframsäure $H_3PW_8O_{28} + 16H_2O$, in einer neuen Abhandlung (Z. anorg. Ch. **1.** 431) als Phosphorluteowolframsäure $H_3PW_9O_{31} + 9H_2O$ beschrieben, entsteht durch H_2SiFl_6 aus dem K-Salz oder durch HCl aus dem Ag-Salz, endlich durch Abdampfen einer Lsg. der folgenden Säure. Eine siedende konz. Lsg. von 100 g Na_2WO_4 wird nach Zusatz von 50 g syrupdicker Phosphorsäure und 50 ccm H_2O unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden H_2O bis zur stärksten Intensität der rasch eintretenden Gelbfärbung gekocht, dann werden 20 ccm starke HNO_3 zugetröpfelt und gepulvertes NH_4Cl unter Umschwenken eingetragen, bis die Flüss. über dem gelben kryst. Niederschlage farblos ist. Der Niederschlag wird zweimal aus konz. kalter wässeriger Lsg. durch NH_4Cl umgefällt und schliesslich aus wenig lauwarmem H_2O umkryst. Das so erhaltene NH_4-Salz wird durch Kochen und Abdampfen mit Königswasser in die freie Säure übergeführt, welche aus konz. lauer Lsg. kryst. (Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1.** 432). Hellcitronengelbe, sechsseitige Tafeln, verwittert nicht, schmilzt bei Handwärme, und löst sich in weniger als 1/8 Thl. H_2O. Die nachstehenden Salze entsprechen nach Kehrmann (Z. anorg. Ch. **1.** 431) der allgemeinen Formel $\overset{I}{M}_3PW_9O_{31} + aq$. Weder die Salze noch die Säure werden durch überschüssige starke Säure zersetzt, wohl aber durch selbst den geringsten Ueberschuss starker Basen in noch unbekannte Spaltprodukte übergeführt.

$K_3PW_8O_{28} + 8H_2O$, ($K_3PW_9O_{31} + xH_2O$), Prismen (gemessen).

$(NH_4)_3PW_8O_{28} + 8H_2O$, ($[NH_4]_3PW_9O_{31} + xH_2O$), Prismen (gemessen), isomorph mit dem K-Salz.

$Ag_3PW_8O_{28}$, ($Ag_3PW_9O_{31}$), kleine, citronengelbe Prismen.

Cu-Salz, smaragdgrüne Tafeln.

Pb-Salz, gelbe, lösl. Prismen. H_2O scheidet ein basisches Salz ab.

$Ba_3(PW_8O_{28})_2 + xH_2O$, ($Ba_3[PW_9O_{31}]_2 + xH_2O$), ähnlich dem Pb-Salz.

$BaNH_4PW_8O_{28} + xH_2O$, ($BaNH_4PW_9O_{31} + xH_2O$).

Konstitution (vergl. B. **20.** 1811): $O{<}{WO_2-O \atop WO_2-O}{>}P{\equiv}(O.WO_2.O.WO_2.O.H)_3$ (?) als Anhydrid (?) einer früher von Kehrmann als

Phosphorluteowolframsäure bezeichneten Säure. Zu ihrer Darstellung löst man $K_3PW_8O_{28}$ in H_2O, versetzt vorsichtig mit $KHCO_3$, fällt mit $AgNO_3$ und zersetzt das Ag-Salz mit HCl. Die Lsg. der Säure ist farblos und wird schon beim Stehen, rascher beim Erwärmen gelb (Anhydrosäure s. o.).

$\mathbf{Ag_5PW_8O_{28} + xH_2O_9}$(?), feinpulveriger Niederschlag.

Gibbs hat durch Kochen von Natriumparawolframat mit H_3PO_4 und Zufügen von KBr oder NH_4Cl folgende Salze erhalten:

$4\mathbf{K_2O.2H_2O.P_2O_5.16WO_3 + 19H_2O}$, Nadeln.

$6\mathbf{(NH_4)_2O.P_2O_5.16WO_3 + 2H_5O}$, flache Prismen.

$\mathbf{CaO.5H_2O.P_2O_5 16WO_3 + 3H_2O}$.

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 12$ (Péchard, C. r. **110**. 754).

$\mathbf{P_2O_5.12WO_3 + 42H_2O}$ entsteht aus entsprechenden Mengen von H_3PO_4 und Metawolframsäure, auch bei Ueberschuss von H_3PO_4; trikline, glänzende Prismen, nicht verwitternd, lösl. in H_2O und Alk. Säuren zersetzen sie erst in der Wärme unter Abscheidung von $WO_3.H_2O$. Alkalien im Ueberschuss zersetzen sie in Phosphat und Wolframat. Die Salze werden durch Neutralisation mit Oxyd oder Karbonat, oder auch aus Phosphaten und Wolframsäure erhalten.

$\mathbf{K_2O.P_2O_5.12WO_3 + 9H_2O}$, amorph, unlösl. in kaltem H_2O, wlösl. in heissem.

$2\mathbf{Na_2O.P_2O_5.12WO_3 + 18H_2O}$, Kryst., isomorph der Säure, unlösl. in Alk.

$\mathbf{Li_2O.P_2O_5.12WO_3 + 12H_2O}$, rhombische Kryst.

$2\mathbf{(NH_4)_2O.P_2O_5.12WO_3 + 5H_2O}$, unlösl. in H_2O.

Cs- und Rb-Salz sind unlösl. Niederschläge.

$2\mathbf{CaO.P_2O_5.12WO_3 + 19H_2O}$, leicht verwitternde Kryst.

$2\mathbf{SrO.P_2O_5.12WO_3 + 17H_2O}$ wie das Ba-Salz.

$2\mathbf{BaO.P_2O_5.12WO_3 + 15H_2O}$, schöne Rhomboëder, lösl. in H_2O.

$2\mathbf{MgO.P_2O_5.12WO_3 + 10H_2O}$, rhombische Kryst.

$2\mathbf{ZnO.P_2O_5.12WO_3 + 7H_2O}$, Kryställchen.

$2\mathbf{WO.P_2O_5.12WO_3 + 13H_2O}$, rhombische Kryst., llösl. in H_2O.

$2\mathbf{PbO.P_2O_5.12WO_3 + 6H_2O}$, Nädelchen, unlösl. in kaltem H_2O.

$\mathbf{Tl_2O.P_2O_5.12WO_3 + 4H_2O}$.

$2\mathbf{CuO.P_2O_5.12WO_3 + 11H_2O}$, grosse, blaue, leicht verwitternde Kryst.

$\mathbf{Ag_2.P_2O_5.12WO_3 + 8H_2O}$, weisser Niederschlag.

Mercurosalz, gelblicher Niederschlag, leicht filtrirbar, unlösl. in H_2O (diente zur Analyse).

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 7$ (?).

$5\mathbf{Na_2O.2P_2O_5.14WO_3 + 42H_2O}$ entsteht durch Kochen von Natriumparawolframat mit weniger als der Hälfte seines Gewichtes syrupöser H_3PO_4 und Stehen der verd. Lsg.; Prismen (Gibbs).

$3\mathbf{Na_2O.P_2O_5.7WO_3 + xH_2O}$ (Kehrmann, Z. anorg. Ch. **1**. 437) scheidet sich bei monatelangem Stehen einer in der Kälte mit H_3PO_4 bis eben zur sauren Reaktion versetzten gesättigten Lsg. von Na_2WO_4 in durchsichtigen rhombischen Prismen. Liefert mit NH_4Cl gefällt das

Ammoniumsalz, wlösl., stark lichtbrechende, würfelförmige Kryst.

Baryumsalz, im Ueberschusse von $BaCl_2$ unlösl. Niederschlag.

Calcium-Alkalidoppelsalz fällt krystallinisch durch $CaCl_2$ aus einer Lsg. eines der Alkalisalze.

Silbersalz, voluminöser weisser, fast unlösl. Niederschlag. In überschüssiger Lsg. eines der Alkalisalze zu Doppelsalzen lösl.

Pyrophosphorwolframate entstehen durch Kochen von $Na_4P_2O_7$ mit Wolframsäure, die $H_4P_2O_7$ geht als solche in die Verbindungen ein, die zur Analyse deshalb mit HCl erh. werden müssen, um Umwandlung in H_3PO_4 zu bewirken (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).

$6\mathbf{K_4P_2O_7}.3\mathbf{H_4P_2O_7}.\mathbf{K_2O}.22\mathbf{WO_3}.43\mathbf{H_2O}$.

$9\mathbf{K_4P_2O_7}.22\mathbf{WO_3}.49\mathbf{H_2O}$ entsteht durch Kochen von Natriumparawolframat und Pyrophosphat und Zusatz von KBr und Essigsäure. weiss, feinkörnig.

$3\mathbf{Na_4P_2O_7}.6(\mathbf{NH_4})_4\mathbf{P_2O_7}.2(\mathbf{NH_4})_2\mathbf{O}.22\mathbf{WO_3}.31\mathbf{H_2O}$ entsteht ähnlich wie das vorige durch Zusatz von konz. NH_4Cl-Lsg; weiss, kryst.

Monometaphosphorwolframate entstehen durch Kochen von Wolframaten mit käuflicher, glasiger Phosphorsäure ($NaPO_3 + HPO_3$), sind selten kryst. (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).

$3\mathbf{K_2O}.2\mathbf{KPO_3}.24\mathbf{WO_3}.20\mathbf{H_2O}$.

$(\mathbf{NH_4})_2\mathbf{O}.2(\mathbf{NH_4PO_3}).18\mathbf{WO_3}.11\mathbf{H_2O}$.

Orthometaphosphorwolframate. $2\mathbf{K_2O}.4\mathbf{Na_2O}.6\mathbf{NaPO_3}.6\mathbf{K_3PO_4}.22\mathbf{WO_3}.42\mathbf{H_2O}$ entstehen durch Kochen von $2Na_2O.P_2O_5.24WO_3.27H_2O$ mit $NaPO_4$ und Zusatz von KBr; weiss, gelatinös (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).

Phosphorosophosphorwolframat $5\mathbf{K_2O}.2\mathbf{H_3PO_3}.\mathbf{P_2O_5}.24\mathbf{WO_3}.13\mathbf{H_2O}$ aus Natriumwolframat durch ein Gemisch von H_3PO_3 und H_3PO_4 und Ausfällen mit KBr (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

Phosphorosowolframate. $5\mathbf{K_2O}.16\mathbf{H_3PO_3}.32\mathbf{WO_3}.46\mathbf{H_2O}$ entstehen aus H_3PO_3 und HCl ($PCl_3 + H_2O$) und Kaliumwolframat (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

$2\mathbf{Na_2O}.8\mathbf{H_3PO_3}.22\mathbf{WO_3}.35\mathbf{H_2O}$.

$6(\mathbf{NH_4})_2\mathbf{O}.4\mathbf{H_3PO_3}.22\mathbf{WO_3}.25\mathbf{H_2O}$.

Phosphorhypophosphorwolframat $9\mathbf{K_2O}.\mathbf{Na_2O}.2\mathbf{H_3PO_2}.4\mathbf{P_2O_5}.26\mathbf{WO_3}.43\mathbf{H_2O}$ entsteht durch Kochen von $2Na_2O.P_2O_5.24NO_3$ mit Ueberschuss an H_3PO_2 und Ausfällen mit KBr (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

Hypophosphorosowolframat $4\mathbf{K_2O}.6\mathbf{H_3PO_2}.18\mathbf{WO_3}.7\mathbf{H_2O}$ ($= 2[2K_2O.2H_3PO_2.6WO_3] + H_2O.2H_3PO_2.6WO_3 \pm 5H_2O$?) ähnlich wie obiges Salz; weisser, kryst. Niederschlag (Gibbs, Am. chem. J. 5. 361).

Wolfram und Arsen.

Arseniwolframsäuren.

$As_2O_5 : WO_3 = 1 : 19$ (?).

Fremery (B. **17**. 296) erhielt durch Zerlegung von in Arsensäurelsg. suspendirtem $BaWO_4$ mit H_2SO_4, Digestion, Verdunsten und vielfaches Umkryst. eine in goldgelben, sechsseitigen Tafeln kryst. Säure, deren ges. Lsg. in H_2O das SG. 3,279 zeigte. Die Säure wird

schon durch Karbonate zerlegt und gibt durch Digestion mit den entsprechenden Nitraten:

$3K_2O.As_2O_5.19WO_3.15,5H_2O$, grüne Kryst.

$3(NH_4)_2O.As_2O_5.19WO_3.18H_2O$, gelbe Kryst.

Nach Kehrmann (A. 245. 45) erhält man nach Fremery's Verfahren ein Gemisch, hauptsächlich die folgende Säure enthaltend.

$$As_2O_5 : WO_3 = 1 : 16.$$

α-Anhydroarsenwolframsäure $H_3AsW_8O_{28}.16H_2O$ wird aus dem NH_4-Salz durch Königswasser erhalten; H_2S fällt aus saurer Lsg. kein Arsensulfid. Auch wie die analoge P-Verbindung darzustellen (vergl. S. 652). Neben dieser Säure entsteht noch eine andere Säure in geringer Menge.

$K_3AsW_8O_{28} + 8H_2O$, isomorph mit der analogen P-Verbindung.

α-Arsenwolframsäure $H_5AsW_8O_{29} + xH_2O$, ganz analog der P-Verbindung.

$Ag_5AsW_8O_{29}$, weisser Niederschlag, wahrscheinlich identisch mit $6Ag_2O.As_2O_5.16WO_3 + 11H_2O$ von Gibbs.

$$As_2O_5 : WO_3 = 1 : 6.$$

$3K_2O.As_2O_5.6WO_3.3H_2O$ und

$3(NH_4)_2O.As_2O_5.6WO_3.3H_2O$ wurden von Gibbs durch Abdampfen von Parawolframaten mit Arseniaten als weisse Niederschläge erhalten.

$$As_2O_5 : WO_3 = 1 : 3.$$

$3Na_2O.As_2O_5.3WO_3.20H_2O$ entsteht nach Lefort (C. r. 92. 1461) durch Vermischen sehr konz., kalter Lsgn. von 1 Thl. H_3AsO_4 und 4 Thln. Na_2WO_4 als weisser, halbfester, sehr lösl. Niederschlag.

Arsenosowolframate. $7(NH_4)_2O.2As_2O_3.18WO_3.18H_2O$ entsteht durch Kochen von Natriumparawolframat mit As_2O_3 und Versetzen mit NH_4Cl, schöne, blassgelbe Prismen (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

$4BaO.As_2O_3.9WO_3 21H_2O$, kryst. Fällung.

$9Na_2O.8As_2O_3.16WO_3.55H_2O$, grosse Prismen.

Arsenosoarsenwolframat $10K_2O.4As_2O_3.As_2O_5.21WO_3.26H_2O$, weisser, kryst. Niederschlag (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

Arsenosophosphorwolframate entstehen durch Kochen von Phosphorwolframaten mit As_2O_3 (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

$7K_2O.As_2O_3.4P_2O_5.60WO_3.55HO_2$.

$10K_2O.14As_2O_3.3P_2O_5.32WO_3.28H_2O$.

$5K_2O.Na_2O.2As_2O_3.2P_2O_5O.12W_3.15H_2O$.

Wolfram und Antimon.

$Sb_2O_3.5WO_3.4H_2O$ und $Sb_2O_3.6WO_3.8H_2O$ (Lefort vergl. S. 639).

Baryumantimonosowolframat $4BaO.6Sb_2O_3.22WO_3.36H_2O$. Man kocht SbOCl mit Natriummetawolframat und fällt mit $BaCl_2$; blass-

gelber, kryst. Niederschlag, schmilzt beim Erhitzen unter H_2O zu einem Oel (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

Kaliumantimoniwolframat $6K_2O.4Sb_2O_5.12WO_3.25H_2O$ entsteht durch Kochen von saurem Kaliumantimoniat und Kaliumparawolframat; farblose, körnige Kryst. (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).

Wolfram und Kohlenstoff.

$K_2W_4Fe_2(CN)_{12}.14H_2O$ und $K_4W_{10}Fe_2(CN)_{12}.40H_2O$. Wyrouboff (A. ch. [5] 8. 444), vergl. Atterberg (Bl. 24. 355), welcher aus Kaliumwolframat und Ferrocyanat durch HCl einen gelatinösen Niederschlag mit K : W : Fe wie 3 : 3 : 2 erhielt.

Wolfram und Silicium.

Wolframsäure und Kieselsäure. Von Marignac (A. ch. [4] 3. 5) sind drei komplexe Kieselwolframsäuren dargestellt worden. Das NH_4-Salz der Silicodeciwolframsäure (mit $SiO_2 : WO_3 = 1:10$) entsteht durch Kochen von Ammoniumwolframat mit gallertiger SiO_2. Durch längeres Kochen wird SiO_2 abgeschieden und ein Salz der Silicoduodeciwolframsäure oder Kieselwolframsäure bleibt in Lsg. Eine gleich zusammengesetzte, aber doch verschiedene Säure entsteht ähnlich durch Abdampfen der freien Silicodeciwolframsäure, ebenfalls unter Abscheidung von SiO_2, sie wurde Wolframkieselsäure benannt. Alle drei Säuren scheinen vierbasisch zu sein. Kieselwolframsäure gibt beim Kochen mit überschüssigem NH_3 wieder Silicodeciwolframat neben Wolframat. Nach Graham verhindert kolloïde Wolframsäure das Pectisiren der kolloïden SiO_2.

Kieselwolframsäure, Silicoduodeciwolframsäure $4H_2O.SiO_2 12WO_3.22$ und $29H_2O$. Man zersetzt das Mercurosalz mit eben genügender Menge HCl, entfernt Spuren von Hg durch kurzes Einleiten von H_2S und lässt freiwillig verdunsten. Es kryst. grosse, farblose oder gelbliche Tetragonaloctaëder (gemessen) mit $29H_2O$. Diese verwittern leicht, schmelzen bei 36° im Krystallwasser, doch ist erst bei 53° alles geschmolzen. Durch langsames Abkühlen der geschmolzenen Säure erhält man hexagonal-rhombische (gemessen) Kryst. mit $22H_2O$. Nach Drechsel (B. 20. 1453) lässt sich Kieselwolframsäure sehr einfach wie folgt darstellen. Man löst reinstes Kieselnatriumwolframat in wenig kochendem H_2O, neutralisirt mit HNO_3, lässt erkalten, die abgeschiedenen Kryst. werden mit gallertiger SiO_2 gekocht, bis HCl nicht mehr fällt, eingedampft und mit grossem Ueberschuss von verd. H_2SO_4 (1:1) versetzt. Hierauf versetzt man mit Ae., schüttelt (vorsichtig da starke Erwärmung eintritt), sammelt die unterste ölige Schicht, verjagt den Ae. auf dem Wasserbad und lässt in halbkugeligen Schalen kryst. Die Säure mit $29H_2O$ verwittert an der Luft, verliert bei 100° 25 Mol. H_2O, zwischen 150 und 220° noch 6 H_2O, bei 350° alles. Der Rückstand ist in H_2O lösl. und gibt

wieder Kryst., ist aber unlösl. in H_2O, wenn er über 350° erhitzt wurde. Lösl. in 0,104 H_2O bei 18°, die Lsg. hat SG. 2,843. Sehr lösl. in Alk. Diese Lsg. ist mischbar mit gleichem Vol. Ae., ein Ueberschuss von Ae. schwimmt aber, nur Spuren von Säure aufnehmend, auf der konz. Lsg. Die hexagonale Säure zerfliesst mit 13 Thln. Ae., mischt sich noch mit 33 bis 38 Thln. Ae., aber nicht mit mehr. Eine bei 110° getrocknete Säure gibt eine milchige Lsg. mit Ae. (vergl. auch Drechsel l. c.).

Salze der Kieselwolframsäure können direkt durch Kochen der sauren Alkaliwolframate mit gallertiger SiO_2 dargestellt werden, sie sind beständig gegen Säuren, werden von Alkalien zersetzt.

$4K_2O.SiO_2.12WO_3.14H_2O$. Man kocht SiO_2-Gallerte mit H_2O und trägt in Antheilen Kaliumwolframat ein, indem man durch zeitweiligen Zusatz einiger Tropfen HCl die Flüss. neutralisirt, und lässt erkalten. Krystallkrusten, verliert $4H_2O$ bei 100°, löst sich in 10 Thln. H_2O von 18° oder in 3 Thln. siedendem, entwickelt beim Schmelzen mit Na_2CO_3 9 Mol. CO_2.

$2K_2O.2H_2O.SiO_2.12WO_3.16H_2O$ aus obigem durch HCl. Hexagonale Prismen (gemessen), entwickelt beim Schmelzen mit Na_2CO_3 11 Mol. CO_2.

$3K_2O.5H_2O.2(SiO_2.12WO_3).25H_2O$, monokline Prismen (gemessen).

$4K_2O.SiO_2.11WO_3.14H_2O$ und **$2K_2O.2H_2O.SiO_2.11WO_3.10H_2O$.** Gemische von Silicodeci- und duodeciwolframat (?); Nadeln und glänzende trikline Kryst. (gemessen).

$4Na_2O.SiO_2.12WO_3.7H_2O$, leicht aus Wolframat zu erhalten, kryst. in feinen Nadeln aus syrupöser Lsg., lösl. in 0,21 Thln. H_2O bei 19° zu einer Lsg. von SG. 3,05.

$2Na_2O.2H_2O.SiO_2.12WO_3.11H_2O$, luftbeständige, trikline Kryst. (gemessen).

$2Na_2O.2H_2O.SiO_2.12WO_3.18H_2O$, leicht verwitternde Prismen, triklin (gemessen). Beide Salze aus neutralem Salz und HCl.

$Na_2O.3H_2O.SiO_2.12WO_3.14H_2O$, aus neutralem Salz und H_2SO_4; trikline Kryst., wird durch H_2O zersetzt.

$4NaNO_3+3(2Na_2O.2H_2O.SiO_2.12WO_3.13H_2O)$, aus neutralem Salz und HNO_3 neben saurem Na-Salz; triklin (gemessen).

[$4Rb_2O.SiO_2.12WO_3$, sehr wlösl. und $4Cs_2O.SiO_2.12WO_3$ bei 20° in 20000 Thln. H_2O lösl., vergl. Godeffroy (B. 9. 1363)].

$4(NH_4)_2O.SiO_2.12WO_3.16H_2O$, Warzen.

$2(NH_4)_2O.2H_2O.SiO_2.12WO_3.6H_2O$, Warzen, weniger lösl. als das neutrale Salz.

$2CaO.2H_2O.SiO_2.12WO_3.22H_2O$, aus $CaCO_3$ und Säure; klare, glänzende rhombische Kryst., regulären Octaëdern sehr ähnlich (gemessen), verliert $16H_2O$ bei 100°, sehr llösl. in H_2O.

$2BaO.2H_2O.SiO_2.12WO_3.14H_2O$, lange, diamantglänzende, luftbeständige Prismen, monoklin (gemessen).

$2BaO.2H_2O.SiO_2.12WO_3.22H_2O$, isomorph der rhomboëdrischen Säure (gemessen), verliert $16H_2O$ bei 100°.

$Na_2O.3BaO.SiO_2.12WO_3.28H_2O$, Kryställchen, dissociirt mit H_2O.

$2MgO.2H_2O.SiO_2.12WO_3.16H_2O$, klare, luftbeständige, trikline Kryst. (gemessen).

$2 \mathbf{Al_2O_3 . 6 H_2O . 3(SiO_2 . 12 WO_3) . 87 H_2O}$, aus Säure und gallertigem Al_2O_3 oder mit Al_2Cl_6; Reguläroctaëder, verliert $66 H_2O$ bei 100°.

$2 \mathbf{Al_2O_3 . 9(NH_4)_2O . 3(SiO_2 . 12 WO_3) . 75 H_2O}$ aus obigem durch NH_3 und Erwärmen; Octaëder, verliert $66 H_2O$ bei 100°.

$4 \mathbf{Hg_2O . SiO_2 . 12 WO_3}$, Niederschlag.

$2 \mathbf{Ag_2O . 2 H_2O . SiO_2 . 12 WO_3 . 7 H_2O}$, wlösl. in H_2O; krystallinisch.

Wolframkieselsäure $4H_2O . SiO_2 . 12WO_3 . 20H_2O$ entsteht durch Abdampfen einer Lsg. von Silicodeciwolframsäure zur Trockne, Aufnehmen mit H_2O, Entfernung abgeschiedener SiO_2 und Abdampfen zum Syrup in kurzen Prismen, triklin (gemessen). Schmilzt unter 100° und erstarrt wieder nach Verlust von $16 H_2O$. Zerfällt bei 200° plötzlich zu feinem Pulver, das nur mehr $2 H_2O$ enthält und unter Erwärmung in H_2O lösl. ist. Gibt auch nach Erhitzen auf 300° mit H_2O wieder Kryst. Sehr lösl. in Alk., in Ae. ähnlich der Kieselwolframsäure.

Salze der Wolframkieselsäure werden durch Auflösen von Karbonaten in der freien Säure erhalten. Sie sind meist leichter lösl. und schwieriger krystallisirbar als die Salze der Kieselwolframsäure.

$4 \mathbf{K_2O . SiO_2 . 12 WO_3 . 20 H_2O}$, rhombische Prismen, verliert $15 H_2O$ bei 100°.

$2 \mathbf{K_2O . 2 H_2O . SiO_2 . 10 WO_3 . 7 H_2O}$, dimorph, dicke Prismen oder perlglänzende, sechsseitige Blätter, beide gemessen, sehr lösl. in heissem H_2O, weniger, doch leichter als die Kieselwolframate in kaltem.

Na-Salz mit $4 Na_2O$ konnte nicht kryst. erhalten werden.

$2 \mathbf{Na_2O . 2 H_2O . SiO_2 . 12 WO_3 . 10 H_2O}$, hexagonalrhomboëdrisch, gemessen. Eine Lsg. von 16 g kryst. Wolframkieselsäure und 1 g Na_2CO_3 gibt auf 18,8 g konz. noch keine Kryst., wohl aber, wenn auf 17,5 gr konz. Macht aus schmelzendem Na_2CO_3 11 Mol. CO_2 frei.

$2 \mathbf{CaO . 2 H_2O . SiO_2 . 12 WO_3 . 20 H_2O}$.

$5 \mathbf{CaO . 3 H_2O . 2(SiO_2 . 12 WO_3) . 47 H_2O}$, triklin.

$4 \mathbf{BaO . SiO_2 . 12 WO_3 . 27 H_2O}$, ölige Schicht oder klebrige Masse, fast unlösl. in H_2O.

$2 \mathbf{Al_2O_3 . 6 H_2O . 3(SiO_3 . 12 WO_3) . 75 H_2O}$, triklin.

Silicodeciwolframsäure, $4 H_2O . SiO_2 . 10 WO_3 + 3 H_2O$. Man kocht saures Ammoniumwolframat mit gallertiger SiO_2, filtrirt, dampft ein und ersetzt etwa verdampftes NH_3. Das beim Erkalten abgeschiedene NH_4-Salz wird mit überschüssigem $AgNO_3$ gefällt, der Niederschlag mit $AgNO_3$-haltendem H_2O gewaschen, mit nicht überschüssiger HCl zerlegt und im Vakuum eingedunstet. Klares, schwach gelbliches Glas, nicht immer klar lösl. in H_2O, verliert $3 H_2O$ bei 100°. Scheidet beim Kochen meistens SiO_2 ab, das Filtr. enthält dann Wolframkieselsäure. Verhält sich gegen Alk. und Ae. ähnlich wie Kieselwolframsäure.

Salze der Silicodeciwolframsäure. Durch Absättigen der Säure mit Karbonaten und Eindunsten erhält man häufig etwas kieselwolframsaures und wolframkieselsaures Salz und meistens nicht krystallisirbare Massen. Nur das NH_4-Salz ist ganz rein dargestellt worden. Salze von Ba, Ca, Mg, Al, Hg_2, Pb können als Fällungen erhalten werden.

$2 \mathbf{K_2O . 2 H_2O . SiO_2 . 10 WO_3 . 8 H_2O}$, Blättchen, verliert $7 H_2O$ bei 100°, macht aus schmelzendem Na_2CO_3 9 Mol. CO_2 frei.

$4 \mathbf{K_2O . SiO_2 . 10 WO_3 . 17 H_2O}$, Warzen.

$3(NH_4)_2O . H_2O . SiO_2 . 10 WO_3 . 9 H_2O$, Prismen (gemessen).

$4(NH_4)_2O . SiO_2 . 10 WO_3 . 8 H_2O$. Darstellung s. o.; lösl. in 4,5 Thln. H_2O bei 18^0, viel leichter in heissem. Die Lsg. reagirt neutral und scheidet beim Kochen SiO_2, dann Kieselwolframat ab.

$4 BaO . SiO_2 . 10 WO_3 . 22 H_2O$, klebrige Fällung.

$4 Ag_2O . SiO_2 . 10 WO_3 . 3 H_2O$, gelblichweisse Fällung, kaum merklich lösl. in H_2O.

Wolfram und Zinn.

Stanniwolframat $SnWO_4 + 6 H_2O$, aus $SnCl_2$ und K_2WO_4; gelber Niederschlag, unlösl. in H_2O, lösl. in Oxalsäure und KOH. Gibt mit HCl blaues Oxyd (Anthon, J. pr. **9**. 341).

$9 SnO_2 . 13 WO_3$ (?) (Lotz, A. **91**. 49).

Stanniphosphowolframate (Gibbs, Am. J. **7**. 392). $2(NH_4)_2O . P_2O_5 . 2 SnO_2 . 22 WO_3 . 15 H_2O$, aus Ammoniumzinnchlorid und $2 Na_2O . P_2O_5 . 24 WO_3 . 27 H_2O$; weisser, kryst. Niederschlag.

Wolfram und Kalium.

Kaliumwolframbronze $K_2W_4O_{12}$, scheint die einzige K-Bronze zu sein. Wurde von Laurent (A. ch. [2] **67**. 219) zuerst erhalten und analog der Na-Bronze als $K_2W_3O_9$ aufgefasst. Zettnow (P. A. **130**. 262) erhielt durch Elektrolyse von $K_6W_7O_{24}$ eine Bronze $K_2W_5O_{12}$, wohl WO_2 haltend (Knorre, J. pr. [2] **27**. 63). Vergl. bei Natriumwolframbronzen.

Zur Darstellung schmilzt man 1 Mol. K_2CO_3 mit 3 bis 4 Mol. WO_3 und reduzirt durch H oder Leuchtgas; bei WO_3-reicheren Schmelzen entsteht $K_2W_8O_{25}$. Man schmilzt K_2WO_4 mit WO_3 und fügt Sn hinzu, oder man elektrolysirt im Platintiegel mit diesem als + und einem Draht als —Elektrode bei Anwendung eines Stroms von 100 ccm $H_2 + O$ in 14 Min. Röthlichviolette Prismen (blaues Pulver, das mit H_2O angerührt grünliches Licht durchlässt), wenn durch H erhalten nur mikrokryst., SG. 7,095 (durch H), 7,135 (durch Elektrolyse).

Kaliumwolframate. [K:W = 2:8.] $K_2W_8O_{25}$ (Knorre, J. pr. [2] **27**. 91) entsteht bei der Elektrolyse einer Schmelze von $K_2O : 3 WO_3$ oder von $2 K_2O : 7 WO_3$; durch mehrmalige Behandlung mit K_2CO_3 und Säure zu reinigen. Auch durch Schmelzen der Bronze $K_2W_4O_{12}$ mit dem Gemisch $K_2O : 7 WO_3$. Hexagonale Säulen, wohl nur durch partielle Reduktion dunkelblau.

[2:6.] $K_2W_6O_{19} + xH_2O$ (?) entsteht durch Kochen von K_2WO_4 mit $WO_3 . H_2O$; unlösl. weisses Salz (Marignac).

[2:4.] **Kaliummetawolframat** $K_2W_4O_{13} + 8 H_2O$ entsteht durch Kochen von $K_6W_7O_{13} . H_2O$ mit $WO_3 . H_2O$; Octaëder (regulär?), verwittert sehr leicht. Löslichkeit ähnlich jener des Na-Salzes (Scheibler, J. pr. **83**. 303). Eine wässerige Lsg. lässt auf Zusatz von Alk. und Erwärmen das folgende Salz auskryst.

$K_2W_4O_{13} + 5H_2O$, dünne Prismen, gemessen (Marignac).

$K_3W_5O_{17} . 2H_2O$ (Lefort).

[2:3.] **$K_2W_3O_{12} . 2H_2O$** (Lefort, vergl. Seite 639).

[2:2,8.] **$K_{10}W_{14}O_{47}$** entsteht durch Schmelzen von Kaliumparawolframat und wird durch Behandlung mit H_2O von K_2WO_4 getrennt; sehr wlösl. in kaltem H_2O, beim Kochen leichter unter Zersetzung (?), unlösl. in Alk. (Knorre, J. pr. [2] 27. 91).

[2:2,5.] **$K_8W_{10} . O_{34} + 9H_2O$** (Gibbs, J. 1880. 342).

[2:2,4 oder 2,33.] **Gewässertes Kaliumparawolframat** $K_{10}W_{12}O_{41} + 11H_2O$ (Marignac, Laurent) mit 13,64 K_2O, 80,62 WO_3 und 5,73 H_2O oder $K_6W_7O_{24} + 6H_2O$ (Scheibler, Lotz; früher auch $K_2W_2O_7 . 2H_2O$ [Anthon], $K_2W_2O_7 . 3H_2O$ [Riche)].

Man schmilzt Wolframit mit 0,66 Thln. K_2CO_3 extrahirt mit kochendem H_2O und sättigt mit CO_2 (Marignac). — Man sättigt KOH mit WO_3-Hydrat und lässt erkalten oder man kocht K_2WO_4 mit H_2O aus (Anthon). Triklin, isomorph mit dem NH_4-Salz, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 33). Verliert bei 100° etwa 0,25 seines H_2O und hält bei 200° noch etwa 1% H_2O (Knorre l. c., vergl. dagegen Riche). Schmilzt etwas schwieriger als das Na-Salz (Scheibler). Zersetzt sich dabei nach: $9K_{10}W_{12}O_{41} = 7K_{10}W_{14}O_{47} + 10K_2WO_4$ oder $9KoW_7O_{24} = 4K_{10}W_{14}O_{47} + 7K_2WO_4$ (Knorre l. c.); es wird kein Metawolframat gebildet. Löst sich in 46,5 Thln. kaltem und in 15,15 siedendem H_2O. Durch mehrtägiges Schütteln bei 20° ausgeführte Bestimmung gab 1 Salz auf 71 H_2O. Durch Kochen vermag man eine Lsg. herzustellen, die bei 18° für 1 Salz nur 5,62 H_2O enthält. Vergl. beim Na-Salz.

$K_6W_7O_{24} + 8H_2O$, aus einer Lsg. von $Na_6W_7O_{24} . 16H_2O$ und ziemlich viel KNO_3 (Zettnow, P. A. 130. 241).

[2:2.] **$K_2W_2O_7 . 3H_2O$** (Lefort, vergl. S. 639).

[2:1.] **Normales Wolframat** K_2WO_4 mit 28,88 K_2O und 71,12 WO_3 entsteht durch Kochen von WO_3 mit 2KOH oder K_2CO_3 und Abdampfen oder Erkalten (Marignac, Anthon); ein Na-Gehalt geht in das Salz (Ullik, A. W. 56. [2] 148). Auch durch Schmelzen, dabei zerstäubt die Schmelze beim Erkalten zu Pulver (Ullik, Zettnow l. c). Trikline Nadeln, gemessen. Dekrepitirt und schmilzt dann bei Rothglut, zerfliesslich (Marignac, A. ch. [3] 69. 18). Dabei wird CO_2 aufgenommen (Ullik). Kaltes H_2O hinterlässt dann säurereichere Salze, kocht man aber mit H_2O, so wird CO_2 entwickelt und K_2WO_4 regenerirt (Knorre, J. pr. 27. 89).

$K_2WO_4 + 2H_2O$ kryst. unter + 10°, grosse Prismen oder Tafeln, gemessen (Marignac). Riche (A. ch. [3] 50. 45) beschrieb ein ganz ähnliches Salz $K_2WO_4 + H_2O$, das sich in 1,94 kaltem und in 0,66 siedendem H_2O löste (vergl. dort auch ein H_2O-reicheres Salz).

Kaliumsulfowolframate. Berzelius erhielt durch Sättigen einer Lsg. von K_2WO_4 mit H_2S orangegelbe Prismen von K_2WS_4 (P. A. 8. 267) und citronengelbe, vierseitige Tafeln von $K_2WS_4 + H_2O$ (Berzelius, Lehrbuch 1835. IV. 144), welche er ursprünglich für ein Doppelsalz von K_2WS_4 mit K_2WO_4 hielt. Das gelbe Salz erhielt er immer durch Schmelzen von K_2WO_4 mit S. Nach Corleis (A. 232. 258) ist es $K_2WS_3O + H_2O$.

Kaliumsulfowolframat K_2WS_4 entsteht aus K_2WO_4 und H_2S, besser aus $(NH_4)_2WS_4$ durch Erwärmen mit KSH und eventuellen Zusatz von

Alk. Durch Umkryst. aus konz. KSH-Lsg. ist NH_4-Gehalt zu entfernen. Gelbe, prismatische Nadeln, gemessen, llösl. in H_2O. Gibt bei anhaltendem Kochen mit KSH Parawolframat, gibt keine Fällung mit $ZnSO_4$ (Corleis l. c.), fällt $MnSO_4$ (Berzelius, siehe dort auch Verhalten zu anderen Metallsalzen). Alle Sulfowolframate können in sehr verd. Lsg. und bei Gegenwart von $KHCO_3$ mit J titrirt werden, dabei entsteht Wolframat und S. Mercuronitrat fällt alles W, frei von Alkali (Corleis).

$K_2WS_4 + KNO_3$ entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von 2 Thln. K_2WS_4 und 1 Thl. KNO_3; grosse, durchsichtige, rubinrothe Kryst., in kaltem und heissem H_2O fast gleich lösl, unlösl. in Alk. Detonirt beim Erhitzen wie Schiesspulver, K_2WS_4 und WS_2 hinterlassend. Wird durch viele Metallsalze, die K_2WS_4 fällen, nicht gefällt. Durch verd. Säuren entsteht H_2S, durch konz. NO (Berzelius l. c.).

Kaliumtrisulfowolframat $K_2WS_3O + H_2O$. Man leitet 3 bis 4 Stunden H_2S in eine Lsg. von 10 g K_2WO_4 in 10 ccm H_2O und verdunstet im Vakuum, oder fällt mit Alk. (vergl. auch oben, doch gibt Berzelius an, dass sein Salz durch Alk. nicht gefällt wird). Citronengelbe, dünne, quadratische Tafeln. Gibt mit $ZnSO_4$ einen citronengelben Niederschlag (Corleis). Fällt $MnSO_4$ (Berzelius).

Kaliummonosulfowolframat $K_2WSO_3 + H_2O$. Man leitet H_2S in eine Lsg. von 10 g K_2WO_4 in 5 ccm H_2O bis zur beginnenden Trübung, filtrirt und versetzt mit 4 bis 5 Vol. Alk. Aus der unteren Schicht scheiden sich beim Stehen Krystallwarzen ab, die mit H_2O, Alk. und Ae. gewaschen werden; sehr zerfliesslich, wird durch HCl gelb gefärbt, dann bläulichweiss gefällt. Gibt mit $ZnSO_4$ einen weissen, in HCl lösl. Niederschlag (Corleis).

Wolfram und Natrium.

Natriumwolframbronzen $Na_x(WO_3)_y$. Durch Reduktion von Natriumwolframaten auf trockenem Wege durch H (Wöhler, P. A. 2. 350), Sn (Wright, A. 79. 221), auch beim Ueberleiten von Leuchtgas (Schnitzler, D. **211**. 484), durch Zn oder Fe (Zettnow, P. A. **130**. 261) oder durch Elektrolyse (Scheibler, J. pr. **83**. 321) werden gut kryst. Körper erhalten, die nach ihrem metallähnlichen Aussehen Wolframbronzen benannt wurden. Nach Philipp (B. **15**. 499) geben alle diese Methoden mehrere und die gleichen Produkte, und zwar entstehen im Allgemeinen aus an WO_3 reicheren Wolframaten an WO_3 reichere Bronzen. Auch lässt sich in fertige Bronzen durch Schmelzen mit $Na_{10}W_{12}O_{41}$ noch WO_3 einführen und umgekehrt durch Na_2WO_4 solches entziehen. Bei anhaltendem Schmelzen entsteht aber dann auch W. Reduzirt man mit H, so erhält man bei kürzerer Einwirkung resp. niedrigerer T. die an WO_3 reicheren Bronzen. Die schönsten Kryst. werden durch Sn, bessere Ausbeuten durch H erhalten. Allen Bronzen gemeinsam ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien. Von NaClO werden sie gelöst, mit NH_3 und $AgNO_3$ geben sie Ag und WO_3, die WO_3-reichsten erfordern zu dieser Umsetzung aber höhere T. (120^0 im zugeschmolzenen Rohr), auch kochendes $K_3Fe(CN)_6$ wirkt ein (vergl.

Philipp und Schwebel, B. **12**. 2234; **115**. 500 und Knorre, J. pr. [2] **27**. 51). Durch oxydirendes Glühen entsteht — doch nicht leicht — Wolframat (Knorre). Durch (mehrmaliges, Philipp) Erhitzen mit S entsteht eine in Königswasser lösl. S-Verbindung (Wöhler). Durch schmelzenden Baryt erfolgt leicht Zerlegung (Scheibler). Das SG. fand Philipp bei allen mit Sn dargestellten Bronzen zu 7,2 bis 7,3 bei 16 bis 18°.

Blaue Bronze $Na_2W_5O_{15}$ ($Na_2WO_4 + W_4O_{11}$?) (Philipp), $Na_2W_5O_{14}$ (Scheibler). Zur Darstellung schmilzt man im Porzellantiegel $Na_{10}W_{12}O_{41}$ und elektrolysirt mit 6 ZnPt-Elementen. Die an der Elektrode abgeschiedenen Kryst. werden mit verd. Natronlauge und abwechselnd mit HCl und Natronlauge gewaschen (Scheibler, J. pr. **83**. 321; die Angabe, dass die Bronze am +Pol abgeschieden wird, ist durch Knorre, J. pr. [2] **27**. 49 widerlegt). Entsteht auch (?) aus schmelzendem Salz und Fe (Zettnow, P. A. **130**. 261). Durch Schmelzen von Na_2WO_4 mit mehr als 2 Mol. WO_3 und Eintragen von Sn, am besten durch Schmelzen von gelber und rother Bronze mit $Na_{10}W_{12}O_{41}$ bei Luftabschluss (Philipp). Dunkelblaue Würfel oder Platten mit rothem Reflex. Dünne Lamellen, blaues Licht durchlassend. SG. 7,283 bei 17°, leitet vollkommen die Elektrizität und lässt sich galvanisch verkupfern. Wird beim Glühen an der Luft nur oberflächlich oxydirt. Unlösl. in Säuren und Alkalien (Scheibler). Prismatische Kryst., häufig mit gelber Bronze (Würfeln) vermengt. Wird durch Kochen mit Natronlauge etwas angegriffen (Philipp).

Purpurrothe Bronze $Na_2W_3O_9$ ($Na_2WO_4 + W_2O_5$). Man schmilzt 1/4 bis 1/2 Stunde vor dem Gebläse ein Gemisch von 12,6 g Na_2CO_3 und 68,9 g WO_3 (Na_2:5WO_3) oder von 10,9 g Na_2CO_3 und 71,7 g WO_3 mit 20 g Stanniol und kocht abwechselnd mit H_2O, Natronlauge und HCl aus. Entsteht auch vorübergehend bei der Darstellung von goldgelber Bronze aus $Na_2W_2O_7$, leichter aus $Na_2W_3O_{10}$. Rothe Würfel, das Pulver ist roth, in H_2O suspendirt lässt es grünes Licht durch (Philipp).

Rothgelbe Bronze $Na_4W_5O_{15}$ ($Na_2W_3O_9 + Na_2W_2O_6$?) (Philipp). (Wurde von Philipp und Schwebel, B. **12**. 2234, irrthümlich für $NaWO_3$ angesehen.) Man schmilzt 60 bis 80 g eines Gemisches von 2 Mol. Na_2WO_4 und 1 Mol. WO_3, trägt 30 g Stanniol ein und unterhält 1 bis 2 Stunden in ruhigem Fluss. Entsteht auch aus $Na_2W_2O_7$ und Sn. Würfel von bis zu 0,5 cm Kantenlänge. Häufig und unter nicht genau definirten Umständen vermengt mit goldgelber Bronze, oder oberflächlich goldgelb. Das Pulver ist braungelb und lässt, in H_2O suspendirt, blaues Licht durch.

Goldgelbe Bronze $Na_5W_6O_{18}$ ($3Na_2W_2O_6 + 2Na_2W_3O_9$?). (Philipp nimmt diese Formel auch für Wöhler's und Malagutti's Bronzen, für welche die Formeln $Na_2W_2O_5$ und $Na_2W_2O_9$ gegeben wurden.) Man erh. $Na_2W_2O_7$ im H-Strom anhaltend auf schwache Rothglut, wiederholt das Erhitzen nach dem Zerreiben und kocht mit H_2O, HCl und Na_2CO_3 aus. Scheint noch glatter durch Reduktion von $Na_{10}W_{12}O_{41}$ zu entstehen (Philipp). Die von Wöhler mit H und die von Wright durch Schmelzen von Natriumparawolframat, Sättigen mit WO_3 und Eintragen von Sn erhaltene gelbe (manchmal purpurrothe) Bronze leitet die Elektrizität und

hat SG. 6,617. Bleibt im Vakuum geglüht unverändert, in Luft geglüht erfolgt allmähliche Oxydation, in O unter Feuererscheinung. Cl wirkt erst beim Glühen. Unlösl. in kochendem Königswasser oder wässerigen Alkalien, wird von HFl angegriffen.

Kaliumnatriumwolframbronzen. $5K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_5O_{15}$, dunkelrothe Kryst., SG. 7,117, und $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$ (Knorre, J. pr. [2] 27. 66; auch Feit, B. 21. 133).

Natriumwolframate. [Na : W = 2 : 8.] $Na_2W_8O_{25}$ entsteht durch Schmelzen von Natriummetawolframat bei heller Rothglut neben Na_2WO_4; glänzende Schüppchen oder Blättchen, wird von Säuren und Alkalien schwer angegriffen (Knorre, J. pr. [2] 27. 82).

$Na_2W_8O_{25} . 12H_2O$ aus Natriummetawolframat und HNO_3 oder HCl durch Verdunsten; luftbeständige, grosse, monokline Kryst., llösl. in H_2O, umkrystallisirbar, wird durch Säuren nicht gefällt (Ullik, A. W. 56. [2] 157).

[2 : 5.] $Na_2W_5O_{16}$ entsteht durch Schmelzen eines Gemisches von Na_2WO_4 mit $2WO_3$ und wiederholtes Auskochen. Auch aus Parawolframat durch Erhitzen bis eben zum Schmelzen; Schüppchen (Knorre, J. pr. [2] 27. 81).

[2 : 4.] $Na_2W_4O_{13}$ entsteht durch Glühen von Parawolframat und Ausziehen mit H_2O; ganz unlösl. in H_2O (Scheibler). Dagegen fand Knorre (J. pr. [2] 27. 78), dass bei der Bereitung je nach der Art der Digestion mit H_2O verschiedene Mengen erhalten werden.

Natriummetawolframat $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$ entsteht aus obigem durch Erhitzen mit H_2O auf 110 bis 120°. Man kocht eine Lsg. von Parawolframat mit $WO_3 . H_2O$ und lässt verdunsten. Vergl. auch bei Parawolframat. Schöne, glänzende, weisse Octaëder (regulär?), verwittert an der Luft, SG. 3,8467 bei 13°, löst sich bei gewöhnlicher T. in 9,35% H_2O, in der Hitze in jedem Verhältniss. Obige Lsg. hat SG. 3,0192 (Scheibler). Löst sich in 0,19 Thln. H_2O von 19° (Forcher).

[?] Der beim Kochen von Parawolframat mit $WO_3 . H_2O$ bleibende weisse, fast unlösl. Rückstand ist nach Zettnow (P. A. 130. 262) vielleicht $Na_2W_3O_{10} + 3H_2O$. Marignac fand viel weniger Na und mehr H_2O.

[2 : 3.] $Na_2W_3O_{10} + 4H_2O$ (Lefort, vergl. pag. 639).

[2 : 2,5.] $Na_4W_5O_{17} + 11H_2O$ wurde wiederholt, aber nur in geringer Menge neben Parawolframat erhalten; monoklin, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 50). Ein gleiches Salz beschreiben Lefort, Forcher und Gibbs (J. 1880. 341), nach welchen es am besten durch längeres Stehen einer mit Essigsäure und Alk. versetzten Lsg. von Na_2WO_4 entsteht und vielleicht $Na_8H_4W_{10}O_{36} + 21H_2O$ ist. Mit H_2S gibt es etwas WS_3 und $Na_{10}W_{12}O_{41} . 28H_2O$ (vergl. auch Schmidt, Am. J. 8. 16, der $11\frac{1}{2}H_2O$ findet, auch die Formel $9Na_2O . 22WO_3 . 51H_2O$ für acceptabel hält).

[2:2,4 oder 2:2,33.] $Na_{10}W_{12}O_{41} + 12H_2O$, triklin (gemessen) (Marignac).

$Na_{10}W_{12}O_{41} + 25H_2O$ (Marignac) oder $Na_6W_7O_{24} + 14H_2O$ (Scheibler), wie das vorige durch Umkryst. des gewöhnlichen Parawolframates zu erhalten; monoklin, gemessen (Marignac).

$Na_6W_7O_{24} + 15H_2O$, Octaëder (Forcher, A. W. **44.** [2] 177).

Gewöhnliches Natriumparawolframat $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ (Laurent, Marignac, Friedheim und Meyer, Z. anorg. Ch. **1.** 81) mit 8,63 Na_2O, 77,37 WO_3, 14,01 H_2O oder $Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$ (Scheibler) mit 8,88 Na_2O, 77,40 WO_3, 13,73 H_2O (Lotz nahm $14H_2O$ an; Anthon hielt es für $Na_2W_2O_7 . 4H_2O$; Forcher für $Na_4W_5O_{16} . 12H_2O$). Die differirenden Angaben über die Zusammensetzung führen Friedheim und Meyer auf einen übersehenen Mo-Gehalt der Präparate zurück.

Zur Darstellung sättigt man NaOH oder Na_2CO_3 mit $WO_3 . H_2O$ in der Hitze und verdampft zur Kryst.; wird auch aus Na_2WO_4 durch Einleiten von CO_2 oder Zusatz von HCl, bis die Reaktion nur mehr schwach alkalisch, erhalten; vergl. auch S. 660 beim analogen K-Salz. Schöne, grosse Kryst. (gemessen Scheibler, J. pr. **83.** 285), triklin, gemessen (Marignac, A. ch. [3] **69.** 39), verwittert an der Luft, verliert etwa 0,75 seines H_2O über H_2SO_4, bei 300° getrocknet H_2O-frei und unverändert (Scheibler); nach Erhitzen auf dunkle Rothglut und Auslaugen mit H_2O hinterbleibt ein ungelöster Rückstand mit mehr als $5WO_3$ auf Na_2O (Marignac, auch Knorre, J. pr. [2] **27.** 71), bei noch höherer T. schmilzt es. Die kryst. erstarrende Schmelze gibt durch Auslaugen mit H_2O, je nach der Art des Auslaugens, mehr oder weniger (33 bis 77,8) $Na_2W_4O_{13}$, während Na_2WO_4 und Metawolframat in Lsg. gehen, und nicht, wie Scheibler angibt, $Na_4W_3O_{11} . 7H_2O$, welches Salz ein Gemenge darstellt. Gibt beim Erhitzen mit H_2O auf 150° viel Metawolframat (Knorre l. c.). Löst sich in 11 bis 12 Thln. H_2O von 35 bis 40°, nach längerem Kochen bleibt aber viel mehr (1 Salz für 0,68 H_2O) gelöst und selbst nach einjährigem Stehen waren die Lsgn. noch konzentrirter als die durch blosse Digestion erhaltenen. Die gekochte Lsg. gibt Kryst. von unverändertem $Na_{10}W_{12}O_{41} . 28H_2O$, neben etwas $Na_6W_7O_{24} . 21H_2O$ und etwas (?) Metawolframat $Na_2W_4O_{13}$ (Marignac). Kalt bereitete Lsg. reagirt stark sauer gegen Phenolphtaleïn und stark alkalisch gegen Tropäolin. Beim Kochen erfolgt Spaltung nach:

$$3Na_{10}W_{12}O_{41} = 7Na_2W_4O_{13} + 8Na_2WO_4 \text{ oder}$$
$$3Na_6W_7O_{24} = 4Na_2W_4O_{13} + 5Na_2WO_4$$

(Knorre, B. **1885.** 2362). Kocht man eine Lsg. mit Na_2CO_3 oder lässt damit mehrere Tage stehen, so zeigt die Titration (mit Aurin oder Phenolphtaleïn) eine vollständige Umwandlung in Na_2WO_4 an (genauer für die Formel $Na_{10}W_{12}O_{41} . 28H_2O$). Durch Wiederholung wird noch etwas Na_2O zu neutral reagirendem Salze aufgenommen (Schmidt, Am. J. **8.** 16).

$Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$, durch Umkryst. des gewöhnlichen Parawolframates bei Gegenwart von etwas Soda erhaltenes und von obigem verschiedenes Salz; triklin, gemessen (Marignac).

$Na_6W_7O_{24} + 21H_2O$ kryst. aus gekochten Lsgn. des gewöhnlichen Salzes neben diesem und ist von demselben mechanisch zu trennen. Trikline, achtseitige Prismen (gemessen), verliert bei 100° $17H_2O$, scheint leichter lösl. als das gewöhnliche Salz und gibt viel von diesem beim Verdunsten der Lsg. (Marignac).

[2 : 2.] $\mathbf{Na_2W_2O_7}$ entsteht durch Schmelzen von 2 Mol. WO_3 mit 2 Mol. NaOH und langsames Erkalten in langen Nadeln neben etwas Na_2WO_4, das durch Auskochen zu entfernen ist. Löst sich beim Erhitzen mit H_2O auf 130 bis 150°, die Lsg. kryst. nicht (Knorre, J. pr. [2] **27**. 79).

[$\mathbf{Na_2W_2O_7 + 6H_2O}$ (Lefort, vergl. S. 639). Knorre erhielt nach Lefort's Methode $Na_{10}W_{12}O_{41} . 28H_2O$.]

[2 : 1.] **Normales Natriumwolframat** $Na_2WO_4 + 2H_2O$ mit 18,81 NaO, 70,28 WO_3 und 10,91 H_2O, aus WO_2 und 2NaOH oder Na_2CO_3; vergl. auch S. 636. Dünne, glänzende Täfelchen (gemessen Marignac, A. ch. [3] **69**. 22; Rammelsberg, Kryst. Chemie 193). Verwittert an trockener Luft oder im Vakuum. Bei 100° H_2O-frei. SG. nach Clarke (Sill. Am. J. [3] **14**. 281) 3,2588 bei 17,5° und 3,2314 bei 19°, das des H_2O-freien Salzes 4,1743 bei 20,5°, 4,1833 bei 18,5°. Lösl. in 2,44 Thln. H_2O von 0°, in 1,81 Thln. von 15°, in 0,81 Thln. kochendem (Riche). SG. einer Lsg. mit p % an kryst. Salz bei 24,5°:

p % =	1	10	20	30	40	44
SG.	1,004	1,075	1,166	1,274	1,430	1,492

(Franz, J. pr. [2] **4**. 238; vergl. dessen ausführliche Tabelle). Unlösl. in Alk. Elektrisches Leitungsvermögen von Lsgn.: Walden (Z. phys. Ch. **1**. 529). Kochende Lsg. des Salzes gibt mit Essigsäure und Alk. eine ölige Abscheidung, die kryst. erstarrt; vergl. bei $Na_4W_5O_{17} . 11H_2O$ und S. 640.

Kaliumnatriumparawolframate aus einer Lsg. von gleichen Aequivalenten von $Na_{10}W_{12}O_{41} . 28H_2O$ und $K_{10}W_{12}O_{41} . 11H_2O$ kryst. zunächst $K_{10}W_{12}O_{41} . 11H_2O$, dann K-reicheres, später Na-reicheres Doppelsalz, endlich $Na_{10}W_{12}O_{41} . 28H_2O$.

Analysirt und gemessen wurden: $\mathbf{(K_{3/11}Na_{8/11})_{10}W_{12}O_{41} . 25H_2O}$ und $\mathbf{K_8Na_2W_{12}O_{41} . 15H_2O}$ (Marignac, A. ch. [3] **69**. 55; vergl. auch Laurent, welcher $K_8Na_2W_{12}O_{41} . 13H_2O$ und $K_2Na_4W_8O_{27} . 17H_2O$ analysirte).

Normales Wolframat $Na_2WO_4 + 2K_2WO_4$ aus berechneten Mengen K_2CO_3, Na_2CO_3 und WO_3; grosse hexagonale Prismen, llösl. in H_2O auch nach dem Schmelzen (Ullik, A. W. **56**. [2] 150).

Natriumhyperwolframat $NaWO_4 + H_2O$, vergl. bei HWO_4. Weisse Kryst., llösl. in H_2O. Verliert beim Erhitzen H_2O, dann O (Pèchard l. c.).

Natriumsulfowolframat Na_2WS_4 entsteht durch Umsetzung von $(NH_4)_2WS_4$ mit NaSH, ist aber schwer vom isomorphen NH_4-Salz zu trennen; äusserst zerfliesslich (Corleis, A. **232**. 268).

Wolfram und Lithium.

Lithiumwolframbronze $Li_2W_5O_{15}$? wurde von Scheibler (J. pr. **83**. 321) aus Parawolframat durch Sn erhalten, auch Knorre (J. pr. [2] **27**. 69) erhielt sie nur so und nicht durch H oder Elektrolyse. Bildet sich nicht leicht; vielleicht gibt es eine dunkelblaue und eine schwarze Li-Bronze (Feit, B. **21**. 133). Vierseitige Tafeln oder Blättchen wie

blau angelaufener Stahl (Scheibler). Schwarzblau (Knorre). Manchmal — besonders aus $Li_2O, 2WO_3$ und Sn — entsteht ein graues Pulver, vielleicht $2Li_2O.SnO_2.6WO_2$ (Knorre).

Kaliumlithiumwolframbronze $3K_2W_4O_{12} + Li_2W_5O_{15}$ aus $K_2W_2O_7$, $Li_2W_2O_7$ und Sn; violette Nadeln mit blauer Endfläche, sehr ähnlich $K_2W_4O_{12}$. Das Pulver ist blau und lässt in H_2O suspendirt grünes Licht durch (Feit l. c.).

Lithiummetawolframat kryst. nicht (Scheibler).

Lithiumparawolframat $Li_6W_7O_{24} + 19H_2O$ entsteht durch Kochen entsprechender Mengen von Li_2CO_3 und WO_3; grosse, luftbeständige Tafeln oder Prismen (Scheibler).

Normales Wolframat, alkalisch reagirende Octaëder (Anthon), rhombische Säulen, llösl. in H_2O (C. Gmelin).

$\mathbf{Li_2W_4O_{13}}$ entsteht durch Schmelzen von 5 Mol. Li_2CO_3 mit 12 Mol. WO_3 und Ausziehen mit kochendem H_2O; glänzende, nadelförmige Prismen (Knorre, J. pr. [2] **27**. 93).

Wolfram und Ammonium.

[$NH_4 : WO_3 = 2 : 5^1/_3$.] $\mathbf{(NH_4)_6W_{16}O_{51} + 17H_2O}$ aus dem gewöhnlichen Metawolframat durch Verdunsten der Lsg. mit HCl; farblose, klare, sehr leicht verwitternde Kryst. (triklin?), verliert $13H_2O$ bei 100°. Die Lsg. reagirt sauer und gibt beim Umkryst. Octaëder von gewöhnlichem Metasalz, dann auch etwas pulvrige Wolframsäure (Marignac).

[2 : 4.] **Ammoniummetawolframat** $(NH_4)_2W_4O_{13} + 8H_2O$ (Scheibler); nach Margueritte: $(NH_4)_2O.3WO_3.5H_2O$; nach Laurent: $5(NH_4)_2O.18WO_3.31H_2O$; nach Lotz: $2(NH_4)_2O.8WO_3.15H_2O$. Aus Parawolframat durch Kochen mit $WO_3.H_2O$ (Margueritte, A. ch. [3] **17**. 477) oder durch mehrstündiges Kochen für sich (Laurent, A. ch. [3] **21**. 62), wobei aber nach Lotz (A. **91**. 70) u. A. die Umwandlung nicht vollständig ist. Auch durch Kochen mit etwas HNO_3 (Laurent) oder Erhitzen des trockenen Salzes auf 250 bis 300° neben etwas WO_3 (Scheibler, J. pr. **83**. 304; vergl. Persoz, A. ch. [4] **1**. 101 und Marignac, [4] **3**. 71). Kryst. aus syrupöser Lsg., daher leicht von WO_3 und Parawolframat, aber schwer von NH_4NO_3 zu trennen. Octaëder, verwittert an der Luft, schmilzt leicht im Krystallwasser. Verliert $7H_2O$ bei 100° (Marignac, Riche), auch das auf 200° erh. gewesene Salz gibt, aus H_2O kryst., wieder Octaëder. Lösl. in 0,84 H_2O (Lotz), in 0,35 (Riche), noch leichter in heissem H_2O. Die Lsg. reagirt fast ganz neutral und zeigt grosses Lichtbrechungsvermögen. Sie nimmt beim Erwärmen noch $WO_3.H_2O$ auf, das sich beim Erkalten zum Theil wieder abscheidet. Unlösl. in Alk. und Ae. Durch NH_3 entsteht Parawolframat. HCl bildet NH_4Cl und $(NH_4)_6W_{16}O_{51}.17H_2O$. $AgNO_3$ gibt erst nach Zusatz von NH_3 eine Fällung, die in heissem H_2O lösl. ist, $K_4Fe(CN)_6$ erst, wenn man vorher alkalisch, dann wieder sauer gemacht hat.

$\mathbf{(NH_4)_2W_4O_{13} + 6H_2O}$ kryst. aus einer heissen, mit Alk. versetzten Lsg. des obigen; dünne Tafeln (gemessen), verliert $5H_2O$ bei 100° (Marignac l. c.).

Doppelsalz mit NH_4NO_3: $2(NH_4)_2W_4O_{13} + NH_4NO_3 + 4H_2O$ aus gemischten Salzen, auch einmal aus Parawolframat und HNO_3 erhalten; grosse, hexagonale Prismen, gemessen, zersetzt sich beim Umkryst., dekrepitirt und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Marignac, A. ch. [3] 69. 61).

[2 : 2,66.] $(NH_4)_6W_8O_{27} + 8H_2O$ (Marignac), dünne, perlglänzende Blättchen. Auch Laurent erhielt ein gleiches Salz mit $9H_2O$.

[2 : 2,5.] $(NH_4)_4W_5O_{17} + 5H_2O$, Sel acide octogonal, entsteht beim Umkryst. des gewöhnlichen Parawolframates aus heissem H_2O; kleine, octogonale Täfelchen (gemessen), löst sich in 26 bis 29 Thln. H_2O. Gibt beim Umkryst. manchmal $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.11H_5O$, einmal wurde obiges $(NH_4)_6W_8O_{27}.8H_2O$ erhalten (Marignac, A. ch. [3] 69. 32).

[2 : 2,7 oder 2 : 2,33.] $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 5H_2O$ (Marignac) oder $(NH_4)_6W_7O_{24} + 3H_2O$ (Lotz) aus gewöhnlichem Parawolframat beim Verdunsten der Lsg. in der Wärme; kleine, glasglänzende Kryst., monoklin, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 29). Gibt beim Umkryst. aus kaltem H_2O das folgende Salz, aus heissem manchmal $(NH_4)_4W_5O_{17}.5H_2O$ (vergl. Lotz, A. 91. 55).

$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 6H_2O$ wurde von Gibbs (J. 1880. 342) aus gewöhnlichem Parawolframat und Essigsäure erhalten.

Gewöhnliches Ammoniumparawolframat $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 11H_2O$ (Marignac), mit 5,26 NH_3, 85,86 WO_3, 8,38 H_2O oder $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$ (Lotz). Nach Berzelius und Anthon $(NH_4)_2W_2O_7.H_2O$, nach Laurent $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 10H_2O$, nach Riche — vergl. jedoch hierüber Marignac — $(NH_4)_2W_4O_{13} + 5$ und $6H_2O$. Das Salz war schon d'Elhujar bekannt. Man löst $WO_3.H_2O$ in NH_3 und lässt bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter T. kryst. Auch aus Metawolframat und NH_3. Dimorph (Laurent, A. ch. [3] 21. 59). a) Nadeln (Paratungstate aciculaire) gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 25; Kerndt, J. pr. 41. 190; Schabus, Krystallgest. 38). — b) Tafeln (Paratungstate prismatique), gemessen (Marignac). Verwittert nur über H_2SO_4, verliert bei 100° 3,80 bis 3,87% H_2O (Marignac), beim Glühen bleibt blaues Oxyd resp. WO_3- oder N-haltende Körper. Löst sich bei 15 bis 18° in 22 bis 38 Thln. H_2O, das Salz verändert sich in Lsg. und gibt beim Kochen langsam sehr llösl. Metawolframat.

[2 : 1,5.] $(NH_4)_4W_3O_{11} + 3H_2O$ wurde einmal von Marignac (A. ch. [3] 69. 23) statt gewöhnlichen Parawolframats erhalten; Warzen.

[2 : 1.] **Normales Ammoniumwolframat** ist nicht erhalten worden.

Natriumammoniumparawolframate (vergl. Knorre, B. 19. 821). Ein Gemenge von Natrium- und Ammoniumparawolframat gibt zunächst Kryst. von $(Na_{1/4}[NH_4]_{3/4})_{10}W_{12}O_{41} + 12H_2O$, dann ein Gemisch von diesem und $Na_4(NH_4)_6W_{12}O_{41} + 15H_2O$, dann letzteres Salz allein. Täfelchen und Blättchen, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 53). Vermischt man 1 Mol. Na_2WO_4 und 2 oder 4 Mol. NH_4Cl in kochender Lsg., so erhält man Salze mit Na : NH_4 = 1 : 2 und 1 : 4 in Schuppen (Lotz, A. 91. 56). Letzteres Salz ist $Na_6W_7O_{24} + 4(NH_4)_6W_7O_{24} + 14H_2O$, nach Knorre $Na_2(NH_4)_8W_{12}O_{41} + 13H_2O$, ersteres nach Knorre $Na_2(NH_4)_4W_7O_{24} + 9H_2O$. Auch Gibbs (Am. chem. J. 7. 236) erhielt $Na_2(NH_4)_8W_{12}O_{41}.14H_2O$ und ausserdem noch $3Na_2O.4(NH_4)_2O.16WO_3 + 18H_2O$ (welches Knorre zu $Na_4(NH_4)_6W_{12}O_{41}$

$+ 13 H_2O$ berechnet) und auch (J. **1880.** 342) $4 Na_2O . 10 WO_3 + 4(NH_4)_2O . 10 WO_3 + 50 H_2O$.

Kaliumnatriumammoniumwolframate nach $R_{10}W_{12}O_{41} . 13 H_2O$ mit $K : Na : NH_4 = 3 : 3 : 4$ und $3 : 3 : 14$, vergl. Laurent.

Ammoniumsulfowolframate. Berzelius (vergl. beim K-Salz) erhielt aus Ammoniumwolframat und H_2S hellrothe, und aus der Mutterlauge gelbe, vierseitige Tafeln, zwei isomeren $(NH_4)_2WS_4$ entsprechend. Nach Corleis (A. **232.** 266) enthielten die rothen Kryst. etwas isomorphes $(NH_4)_2MoS_4$, er erhielt sie auch aus käuflichem, etwas MoO_3-enthaltendem WO_3.

Ammoniumdisulfowolframat $(NH_4)_2WS_2O_2$. Man leitet H_2S in eine Lsg. von 10 g $WO_3 . H_2O$ in 40 ccm NH_3 (SG. 0,90) und 10 ccm H_2O bis zur beginnenden Trübung und wäscht die ausgeschiedenen Kryställchen mit H_2O, Alk. und Ae. Gelbe, prismatische Kryställchen (gemessen). Wenn trocken, haltbar an der Luft und nicht hygroskopisch. Gibt beim Umkryst. Parawolframat.

Normales Ammoniumsulfowolframat $(NH_4)_2WS_4$. Man leitet 4 bis 5 Stunden H_2S in eine Lsg. von 10 g $WO_3 . H_2O$ in 100 ccm NH_3 (SG. 0,94) und $20 H_2O$, filtr., lässt kryst. und wäscht mit Alk. und Ae.; orangegelbe Tafeln oder Prismen (gemessen), isomorph mit $(NH_4)_2MoS_4$, an feuchter Luft sehr zersetzlich, llösl. in H_2O, wlösl. in Alk., in salzhaltendem H_2O wlösl. als in reinem. Bildet mit NH_4NO_3 kein Doppelsalz (Berzelius). Gibt, im CO_2-Strom geglüht, WS_2 (Corleis).

Wolfram und Calcium.

Calciummetawolframat $CaW_4O_{13} + 10 H_2O$ aus $CaCO_3$ und Metawolframsäure; Quadratoctaëder (Scheibler, J. pr. **83.** 314).

$CaW_3O_{10} . 6 H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

Calciumparawolframat $Ca_3W_7O_{24} + 18 (19) H_2O$ (lufttrocken) wird aus Natriumparawolframat durch überschüssiges $CaCl_2$ kryst. gefällt (Knorre, B. **18.** 328).

Normales Calciumwolframat $CaWO_4$, mit 19,44 CaO und 80,56 WO_3 findet sich natürlich als Scheelit, entsteht aus K_2WO_4 und $CaCl_2$ als pulveriger Niederschlag (Anthon). Bei 500facher Vergrösserung quadratische Tafeln und Prismen (Haushofer, B. **18.** c. 239). Durch Schmelzen von Na_2WO_4 mit Ueberschuss von $CaCl_2$ (Manross, A. **81.** 243; **82.** 348) in Quadratoctaëdern. Auch ebenso durch Erhitzen des Gefällten mit CaO im HCl-Strom (Debray, C. r. **55.** 287). Cossa (G. **9.** 118) erhielt auch Di-haltende, dem Scheelit von Traversella gleichende Kryst. durch Schmelzen mit NaCl. SG. (Scheelit) 6,02 bis 6,08 (Clarke **1873**).

Natriumcalciumwolframat $Na_6Ca_2W_{12}O_{41} + 34 H_2O$ entsteht durch Versetzen einer kochenden Lsg. von Natriumparawolframat mit $CaCl_2$ bis zum bleibenden Niederschlag, Filtriren und Erkalten; weiss, schmelzbar (Gonzalez, J. pr. [2] **36.** 44).

Wolfram und Strontium.

Strontiummetawolframat $SrW_4O_{13} + 8H_2O$, analog dem Ca-Salz (Scheibler).

$SrW_3O_{10} + 5H_2O$ (Lefort), vergl. S. 639.

Strontiumparawolframat $Sr_3W_7O_{24} + 8H_2O$, weisser, pulveriger Niederschlag (Lotz), enthält lufttrocken 16 H_2O (Knorre, B. **18.** 327). Anthon beschreibt $SrW_2O_7 . 4H_2O$.

Normales Strontiumwolframat $SrWO_4$ wird aus Sr-Salzen durch K_2WO_4 (Anthon) als H_2O-freies, zartes Pulver gefällt, entsteht auch durch Schmelzen von 2 Thln. $SrCl_2$ mit 2 Thln. $NaCl$ und 1 Thl. Na_2WO_4 (Schultze, A. **126.** 56; vergl. Zettnow) in Kryst. von der Form des Wolframbleierzes.

Natriumstrontiumwolframat $Na_2Sr_4W_{12}O_{41} + 29H_2O$, analog dem Ca-Salz, kleine, weisse Schuppen, schmilzt nicht bei Rothglut (Gonzalez).

Wolfram und Baryum.

$BaW_8O_{25} + 8H_2O$? (Zettnow, P. A. **130.** 247) ist wohl ein Phosphorwolframat.

Baryummetawolframat $BaW_4O_{13} + 9H_2O$ aus einer heissen, konz., etwas mit HCl angesäuerten Lsg. des Na-Salzes durch $BaCl_2$ (Scheibler). (Nach Zettnow's Methode, P. A. **130.** 256 wird wohl Phosphorwolframat erhalten [Haitinger]). Grosse Tetragonaloctaëder (gemessen), luftbeständig, verliert $6H_2O$ bei 100° und ist nach dem Glühen unlösl. in H_2O, SG. 4,298 bei 14°, llösl. in heissem H_2O. Zersetzt sich mit viel H_2O in der Kälte zu WO_3 und $BaW_3O_{10} . 6H_2O$, beim Erhitzen erfolgt wieder Lsg.

$BaW_3O_{10} . 4H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

$BaW_3O_{10} . 6H_2O$ (Scheibler s. o.).

Baryumparawolframat $Ba_3W_7O_{24} . 8H_2O$ aus Ammoniumparawolframat und $BaCl_2$ (Lotz, A. **93.** 60). Die Fällung ist nur bei Ueberschuss von $BaCl_2$ homogen, anfangs voluminös, dann körnig und enthält lufttrocken $16H_2O$, über H_2SO_4 getrocknet, $8H_2O$. Sie gibt mit H_2O auch bei 150° kein Metawolframat (Knorre, B. **18.** 327; **19.** 820).

Normales Baryumwolframat $BaWO_4$, mit 39,77 BaO, 60,23 WO_3 durch Erhitzen des gefällten oder durch Schmelzen von 7 Thln. $BaCl_2$ mit 4NaCl und 2 Thln. Na_2WO_4; Octaëder (Geuther und Forsberg, A. **120.** 270), schwer schmelzbar (Zettnow), SG. 5,0035 bei 13,5°, 5,0422 bei 15° (Clarke, Sill. Am. J. [3] **14.** 281).

$BaWO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ aus Metawolframsäure oder deren Ba-Salz durch Barytwasser; spiessige Aggregate von Octaëdern (Scheibler).

$BaWO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ aus mit Essigsäure stark angesäuertem Natriumparawolframat und $BaCl_2$ und Trocknen des amorphen, voluminösen Niederschlags bei 30 bis 40° (Zettnow, P. A. **130.** 246). Ueber quantitative Fällbarkeit von Wolframat durch $BaCl_2$: Smith und Bradbury (B. **24.** 2931); vergl. dagegen Knorre l. c.

$BaWO_4 + 4H_2O$, schleimiger Niederschlag, wird unter Abgabe von $2H_2O$ krystallinisch (Péchard, C. r. **108**. 1167).

Baryumnatriumwolframat $Na_4BaW_7O_{24} + 14H_2O$ (oder $Na_6Ba_2W_{12}O_{41} + 24H_2O$) durch Versetzen einer kochenden Lsg. von Natriumparawolframat mit Barytwasser so lange, als ein sich wieder lösender Niederschlag entsteht. Beim Erkalten scheidet es sich als schwerer, kryst. Niederschlag ab (Scheibler).

Wolfram und Magnesium.

Magnesiummetawolframat $MgW_4O_{13} + 8H_2O$, glänzende Kryst., luftbeständig (Scheibler).

MgW_3O_{10} . $4H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

Magnesiumparawolframat $Mg_3W_7O_{24} + 24H_2O$ aus Na-Salz und Ueberschuss von $MgSO_4$ durch Abdampfen; weiss, krystallinisch (Knorre, B. **19**. 824).

Normale Magnesiumwolframate. $MgWO_4$ entsteht durch Schmelzen von 2 Thln. $MgCl_2$ mit 2NaCl und 1 Thl. Na_2WO_4; Octaëder und Säulen (Geuther und Forsberg, A. **120**. 272).

$MgWO_4 + 7H_2O$ aus $MgCO_3$ und $WO_3 . H_2O$, glasglänzende Prismen, luftbeständig (Ullik, A. W. **56**. [2] 152).

Kaliummagnesiumwolframat $K_2WO_4 + MgWO_4 + 2$ und $6H_2O$, vergl. Ullik (l. c.).

Natriummagnesiumparawolframat $Na_6W_7O_{24} + Mg_3W_7O_{24} + 33H_2O$, von Knorre (B. **19**. 825) durch Mischen von gleichen Mol. Na-Salz und $MgSO_4$ in 80° warmer Lsg. erhalten, nachdem zuerst auskrystallisirendes Na-Salz entfernt war.

Ammoniummagnesiumparawolframat $(NH_4)_4Mg_3W_{12}O_{40} + 24H_2O$ (Marignac, A. ch. [3] **69**. 58); $(NH_4)_2Mg_2W_7O_{24} + 10H_2O$ (Lotz, A. **91**. 61).

Wolfram und Zink.

Zinkmetawolframat $ZnW_4O_{13} + 10H_2O$ entsteht aus Ba-Salz und $ZnSO_4$; Kryst., llösl. Das entwässerte Salz ist unlösl. in H_2O (Scheibler, J. pr. **83**. 273).

2**ZnO** . 6**WO_3** + 10**H_2O**; 4**ZnO** . 10**WO_3** + 18**H_2O** (auch $29H_2O$).

9**ZnO** . 22**O_3** + 66**H_2O** (vergl. Gibbs, J. **1880**. 342).

Zinkparawolframat $Zn_5W_{12}O_{41} + 37H_2O$ aus einer Lsg. von Zn-Salz und Natriumparawolframat in ungenügender Menge; wlösl. Nädelchen (Gonzalez, J. pr. [2] **36**. 44).

Zinkwolframat $ZnWO_4$ durch Schmelzen von 2 Thln. $ZnCl_2$ mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat; farblose Säulen (Geuther und Forsberg, A. **120**. 270; vergl. Zettnow, P. A. **130**. 240).

Natriumzinkwolframate. $Na_2Zn_2W_7O_{24} + 15H_2O$ und $21H_2O$ durch Vermischen von 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} . 16H_2O$ mit 2 Mol. $ZnSO_4$ in siedender Lsg. oder bei 60°; schwerlösl. Nädelchen (Knorre, B. **19**. 823).

Ammoniumzinkwolframat $(NH_4)_2Zn_2W_7O_{24} + 13H_2O$ aus $(NH_4)_6 W_7O_{24} . 6H_2O$ und $ZnSO_4$; weisse Nadeln, wlösl. in H_2O, leichter in Ammoniumwolframat, Oxalsäure oder H_3PO_4 (Lotz, A. **91**. 49).

Wolfram und Cadmium.

Cadmiummetawolframat $CdW_4O_{13} + 10H_2O$ aus Ba-Salz und $CdSO_4$; glasglänzende Octaëder, luftbeständig (Scheibler, J. pr. **83**. 273).

Cadmiumparawolframat $Cd_3W_7O_{24} + 16H_2O$, wie das Zn-Salz (Gonzalez).

$CdW_3O_{10} + 4H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

Normales Cadmiumwolframat $Cd . WO_4$ entsteht durch Schmelzen von 11 Thln. $CdCl_2$ mit 16 Thln. NaCl und 4 Thln. Natriumwolframat; farblose, schlecht ausgebildete Kryst. (Geuther und Forsberg, A. **120**. 268). Gelbes Krystallpulver (Zettnow, P. A. **130**. 240).

$CdWO_4 + 2H_2O$ durch Fällung von Cd-Salz mit Na_2WO_4 (Anthon); sehr wlösl. in H_2O (vergl. Smith und Bradbury, B. **24**. 2935).

Natriumcadmiumparawolframat $Na_2Cd_2W_7O_{24} + 18H_2O$ aus gleichen Molekülen $CdSO_4$ und Natriumparawolframat bei 80°; weiss kryst., wlösl. in H_2O (Knorre, B. **19**. 824).

Ammoniumcadmiumparawolframat $3(NH_4)_2O . 12CdO . 35WO_3 . 35H_2O$ (Lotz, A. **91**. 63).

Wolfram und Blei.

Bleimetawolframat $PbW_4O_{13} + 5H_2O$ aus Bleiacetat und freier Metawolframsäure oder deren Salzen; weisse, flockige Fällung, unlösl. in H_2O, lösl. in HNO_3 (Scheibler, J. pr. **83**. 318).

Bleiwolframat $Pb_3W_7O_{24}$ aus $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)_6W_7O_{24}$; weisse, flockige, dann pulverige Fällung, unlösl. in H_2O und ganz verd. HNO_3 (Lotz, A. **91**. 49).

Normales Bleiwolframat $PbWO_4$, mit 48,99 PbO und 51,01 WO_3, findet sich natürlich als Wolframbleierz (SG. 8,10 bis 8,24), entsteht durch Fällung von Pb-Salzen mit K_2WO_4 als weisser, pulveriger Niederschlag (Anthon, J. pr. 9. 342). Kryst. durch Schmelzen von 10 Na_2WO_4 mit 47 $PbCl_2$ in Quadratoctaëdern vom SG. 8,235 (Manross, A. **82**. 357). Unlösl. in H_2O, in kalter HNO_3, lösl. in KOH (Anthon). Ueber quantitative Ausscheidung vergl. Chatard (Am. J. of Science and arts [3] **1**. 416); Smith und Bradbury (B. **24**. 2934).

Natriumbleiwolframat $PbNa_8W_{12}O_{41} + 28H_2O$, ähnlich wie das Ca-Salz; weisse Nadeln (Gonzalez).

Wolfram und Kupfer.

Cuprimetawolframat $CuW_4O_{13} + 11H_2O$, Blätter (Scheibler, J. **83**. 317).

Cupriwolframat $Cu_3W_7O_{24} + 19H_2O$ oder $Cu_5W_{12}O_{41} + 33H_2O$ aus Natriumparasalz und überschüssigem $CuSO_4$ (Knorre, B. **19.** 826); blassgrüner, mikrokryst. Niederschlag; schmilzt nicht bei Rothglut (Gonzalez, J. pr. [2] **36.** 44).

Normales Cupriwolframat $CuWO_4 + 2H_2O$ entsteht durch Fällung mit Na_2WO_4; hellgrünes Pulver, schmilzt bei Rothglut und erstarrt dann zu chokoladebrauner Krystallmasse von $CuWO_4$ (Anthon).

Cuprocupriwolframat $Cu_4(WO_4)_3$ durch Schmelzen von $CuSO_4$ mit Natriumwolframat, in braunrothen, homogenen Kryställchen (Zettnow, P. A. **130.** 255; vergl. Schultze, A. **126.** 56).

Natriumcupriwolframat $Na_6W_7O_{24} + Cu_3W_7O_{24} + 32H_2O$ aus gleichen Mol. Na-Salz und $CuSO_4$ in 70° warmer Lsg., kryst. Niederschlag (Knorre l. c.).

$CuO . 4Na_2O . 12WO_3 + 32H_2O$ durch Versetzen von kochendem Natriumparawolframat mit $CuSO_4$ bis zur bleibenden Trübung, Filtr. und Erkalten; schöne, hellblaue Nadeln (Gonzalez l. c.).

Cupriwolframatammoniak $CuWO_4 . 2NH_3 . 2H_2O$ durch Lösen von $CuWO_4$ in NH_3 und Verdunsten; schmutzigblaue Krystallrinden. Alk. fällt die Lsg. amorph (Schiff, A. **123.** 39).

Calciumcupriwolframat, Cuproscheelit, $2CaWO_4 + CuWO_4$ (Whitney, Proc. Calif. Acad. **3.** 287; Domeyko, A. min. [6] **16.** 538).

Wolfram und Silber.

Silbermetawolframat $Ag_2W_4O_{13}$. Man mischt kochende Lsgn. von $Na_2W_4O_{13}$ und $AgNO_3$ (unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen HNO_3), entfernt eventuell abgeschiedenes Ag_2WO_4 und lässt erkalten; Krystallkrusten, wlösl. in H_2O, kryst., aber nur schwierig (Scheibler, J. pr. **83.** 318).

Silberparawolframat $Ag_{10}W_{12}O_{41} + 8H_2O$ aus $HgNO_3$ und ungenügender Menge von Natriumparawolframat; gelblicher, kryst. Niederschlag, lichtbeständig, schmilzt bei Rothglut (Gonzalez, J. pr. [2] **36.** 44).

Normales Silberwolframat Ag_2WO_4 mit 49,55 Ag_2O und 51,01 WO_3 entsteht durch Fällung mit Na_2WO_4; amorph, schwach gelblich, schmilzt weit unter Rothglut und erstarrt dann kryst., llösl. in HNO_3 (Zettnow, P. A. **130.** 30). Llösl. in NH_3. Die Lsg. scheidet beim Durchleiten von H nur Ag und nicht Argentosalz ab (Muthmann, B. **20.** 984; vergl. Wöhler und Rautenberg, A. **114.** 120).

$Ag_2WO_4 . 4NH_3$ entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von Ag_2WO_4 über einem Gemisch von CaO und NH_4Cl (Widmann, Bl. [2] **20.** 64).

Wolfram und Quecksilber.

Mercurometawolframat $Hg_2W_4O_{13} + 25H_2O$ (?) wird aus $HgNO_3$ und Metawolframsäure oder ihren Salzen als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt (Scheibler, J. pr. **83.** 319).

$2HgO . 5WO_3 . 7H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

Normales Mercurowolframat Hg_2WO_4, gelbliche Fällung (Anthon), schon von Berzelius zur quantitativen Bestimmung der WO_3 empfohlen. Hinterlässt beim Glühen WO_3.

Mercuriwolframat. Ueberschüssiges Na_2WO_4 gibt mit $HgCl_2$ einen gelben, rothen oder schwarzen Niederschlag, durch unzureichende Menge entsteht ein weisser Niederschlag von $3HgO.WO_3$. Aus möglichst neutraler $Hg(NO_3)_2$-Lsg. erhielt Anthon (Repert. 76. 349) $2HgO.3WO_3$.

Ammoniummercuriwolframat $Hg(NH_4)_2W_2O_7.H_2O$ (?) aus saurem Ammoniumwolframat und $Hg(NO_3)_2$ (Anthon).

Wolfram und Bor.

Wolframsäure und Borsäure vereinigen sich zu komplexen Säuren, von denen Klein (A. ch. [5] 28. 350) namentlich zwei genauer untersucht hat. Viele Salze wurden dargestellt und auch krystallographisch genauer studirt. Die beiden Säuren enthalten $B_2O_3:WO_3$ wie 1 : 14 und wie 1 : 9, erstere wurde Borowolframsäure, letztere Wolframborsäure benannt. Von einer dritten Säure leiten sich vielleicht einige andere von Klein dargestellte Salze ab. Klein hat in allen diesen Derivaten B_2O_3 nur indirekt bestimmt und hält in Folge dessen seine Formeln für nicht über jeden Zweifel erhaben.

Borowolframsäure $B_2O_3.14WO_3.xH_2O$. Man löst 1 Thl. Na_2WO_4 in H_2O und kocht eine Stunde mit 1,5 Thln. Borsäure, wonach HCl keine Fällung mehr hervorbringt. Beim Abkühlen kryst. Polyborate und die Mutterlauge, „basisches Borwolframat", hat ein SG. von 3,0. Versetzt man sie in der Kälte mit sehr überschüssiger HCl, so fällt allmählich ein kryst. Pulver von $2Na_2O.B_2O_3.14WO_3.24H_2O$, aus dessen Lsg. $HgNO_3$ ein Mercurosalz fällt, das, vorsichtig mit H_2S zerlegt, die freie Säure liefert. Diese ist sehr zersetzlich, beim Erwärmen scheidet sich $WO_3.H_2O$ ab und Wolframborsäure bleibt in Lsg.

Salze der Borowolframsäure sind meistens lösl. in H_2O, nur das Hg_2-Salz ist wlösl., das Ag-Salz unlösl. in H_2O. Durch kalte Säuren werden sie nicht verändert, beim Kochen fällt $WO_3.H_2O$ und ein Wolframborat bleibt in Lsg. Alkalien bilden Parawolframate. Gegen Zn und HCl verhalten sich die Borowolframate wie Wolframate.

$\mathbf{3K_2O.B_2O_3.14WO_3.22H_2O}$, Nädelchen.

$\mathbf{2Na_2O.B_2O_3.14WO_3.24H_2O}$ (s. o.).

$\mathbf{3^1/_2SrO.1^1/_2Na_2O.B_2O_3.14WO_3.6H_2O + 29H_2O}$.

$\mathbf{3BaO.B_2O_3.14WO_3.5H_2O}$ aus dem Na-Salz und $BaCl_2$ unter Abscheidung von HCl; schwierig umkrystallisirbar. Schwammige, weisse Masse.

($\mathbf{3^1/_2BaO.1^1/_2Na_2O}$ oder $\mathbf{3BaO.1Na_2O}$)$\mathbf{B_2O_3.14WO_3}$ (34 resp. 30) $\mathbf{H_2O}$, kleine, octaëdrische Kryst.

$\mathbf{3Ag_2O.B_2O_3.14WO_3.7H_2O + H_2O}$, amorpher Niederschlag.

Boroduodeciwolframsäure? Klein beschrieb in seinen ersten Mittheilungen einige Borwolframate als Borduodeciwolframate, hält aber später (l. c.) nur mehr folgende Salze als vielleicht dieser Säure zugehörig.

$4K_2O.B_2O_3.12WO_3 + 21H_2O$.

$2K_2O.2H_2O.B_2O_3.12WO_3 + 16H_2O$ entsteht aus $KH_4B_5O_{10}.2H_2O$ und $WO_3.H_2O$. Gibt mit $HgNO_3$ ein unlösl. Mercurosalz, das nach Abscheidung des Hg eine Säure liefert, die sich durch Abdampfen nicht rein erhalten lässt. Unter Abscheidung von $WO_3.H_2O$ entsteht Wolframborsäure.

$K_2O.3BaO.B_2O_3.12WO_3 + 28H_2O$.

Baryumborodeciwolframat $2BaO.B_2O_3.10WO_3 + 16H_2O$ aus Borsäure und Natriummetawolframat neben Wolframboraten (vergl. Klein, C. r. 99. 35).

Wolframborsäure $2H_2O.B_2O_3.9WO_3 + 22H_2O$ entsteht durch Abdampfen von Borwolframsäure (s. o.); Octaëder, gewöhnlich gelblich, nur in feuchter Luft zerfliesslich, schmilzt bei 33 bis 50°, sehr stabil.

Salze der Wolframborsäure wurden gewöhnlich aus dem Ba-Salz dargestellt. Dieses wird erhalten durch Kochen des „basischen Borowolframates" (s. o.) mit $BaCl_2$ (0,33 vom angewandten Na_2WO_4), Absaugen und Waschen des Niederschlags. Man entfernt die mit abgeschiedene $WO_3.H_2O$ durch Aufnehmen in H_2O, Eindampfen des Filtrates und reinigt durch Umkrystallisiren. Die Salze kryst. gut und leicht, sind llösl. bis auf das Hg_2-Salz (wlösl.) und das Ag- und Tl-Salz (unlösl.). Manche Alkaloid- und Peptonverbindungen sind sehr schwer lösl., so dass die Säure für diese als Reagens dienen kann (vergl. l. c. S. 372). Die Lsgn. der Salze zeichnen sich durch sehr hohes SG. aus und können deshalb sehr vortheilhaft zur Trennung von Mineralien nach ihrem SG. verwendet werden. Klein empfiehlt hierzu insbesondere die Lsg. des Cd-Salzes.

$2K_2O.B_2O_3.9WO_3 + 13H_2O$. Man kocht 500 g Kaliumparawolframat mit 500 g H_3BO_3 und 5 l H_2O. Beim Erkalten scheidet sich zunächst Borsäure, dann das Salz, dann Polyborate etc. ab; luftbeständige Kryst., sehr lösl. in warmem H_2O. 5 Thle. Salz lösen sich in 8 Thln. H_2O von 19° zu einer Lsg. vom SG. 1,38. Verliert $11H_2O$ bei 100°, den Rest bei 220°.

$Na_2O.B_2O_3.9WO_3 + 23H_2O$ durch wiederholtes Abdampfen des „basischen Borowolframates" (s. o.) und Umkrystallisiren; kleine Octaëder, verwittert. Eine bei 19° ges. Lsg. enthält 84 Thle. Salz.

$2Na_2O.B_2O_3.9WO_3 + 11H_2O$.

Li-Salz, SG. der Lsg. annähernd 3,0.

$2(NH_4)_2O.B_2O_3.9WO_3 + 18H_2O$, Octaëder.

$2CaO.B_2O_3.9WO_3 + 15H_2O$ aus Säure und $CaCO_3$; Prismen, lösl. in 0,1 Thl. H_2O zu einer Lsg. vom SG. 3,10.

$2BaO.B_2O_3.9WO_3 + 18H_2O$ (s. o.), grosse Octaëder oder Würfeloctaëder, verwittert, lösl. in 4 Thln. H_2O, in der Hitze in weniger als 0,5 Thl.

$2MgO.B_2O_3.9WO_3 + 22H_2O$, Prismen oder Tafeln, sehr llösl. in H_2O.

Zn-Salz, Nadeln, SG. der Lsg. 3,15.

$2CdO.B_2O_3.9WO_3 + 18H_2O$, Tafeln oder Octaëder, schmilzt bei 75 bis 80° zu einer Flüss. mit SG. 3,6 bis 3,8. 9 Thle. Salz und 91 Thle. H_2O geben eine Lsg. vom SG. 3,34; kryst. nach Linck, (Z. Kryst. 12. 442) in gelben, tafelförmigen und braungelben prismatischen Kryst. derselben Zusammensetzung, beide gemessen.

Pb-Salz wurde in zwei Formen erhalten; nicht sehr lösl. in H_2O.

$2Tl_2O.B_2O_3.9WO_3 + 5H_2O$, Täfelchen.

$2CuO.B_2O_3.9WO_3 + 19H_2O$, blassblaue Kryst., lösl. in 20 bis 25% H_2O bei 20°. SG. der Lsg. 2,6.

$2Ag_2O.B_2O_3.9WO_3 + 14H_2O$, mikrokryst. Niederschlag, wlösl. in H_2O.

$3Hg_2O.B_2O_3.9WO_3 + 14(?)H_2O$, sehr dichte Fällung, äusserst wlösl. in H_2O, lösl. in 20,000 Thln. mit HNO_3 angesäuertem H_2O, in 1000 Thln. HNO_3 vom SG. 1,42.

$2Al_2O_3.B_2O_3.9WO_3.6H_2O + 59H_2O$, sehr lösl.

$2MnO.B_2O_3.9WO_3 + 18H_2O$, leicht verwitternde und leicht schmelzbare Kryst., lösl. in 13% H_2O von 19°, SG. einer ges. Lsg. 3,15 bei 19°.

$2CoO.B_2O_3.9WO_3 + 18H_2O$. Eine konz. Lsg. enthält 91 Salz für 9 H_2O. Diese hat das grösste SG. (3,37 bei 19°) unter allen mit H_2O mischbaren Flüss.

$2NiO.B_2O_3.9WO_3 + 18H_2O$, grüne Kryst., schmilzt bei 80° zu Flüss. vom SG. 3,6; 9 Thle. geben mit 91 Thl. H_2O eine Lsg. vom SG. 3,34.

$2Cr_2O_3(B_2O_3.9WO_3)_36H_2O + 68H_2O$, verwittert leicht.

$3V_2O_3(B_2O_3.9WO_3)_27H_2O + 23H_2O$.

Wolfram und Aluminium.

Aluminiumwolframate entstehen aus Al-Salzen und Ammoniumparawolframat als käsige Fällung, die sich zu harzähnlichen Klumpen vereinigt. Annähernd $Al_2W_7O_{24}.9H_2O$ (vergl. Lotz, A. 83. 65, auch Anthon).

Wolframatsodalith $8(Na_2O . Al_2O_3 . 2SiO_2) + Na_2WO_4 + 13H_2O$ wurde von Thugutt (Z. anorg. Ch. 2. 88) dargestellt durch Erhitzen von 6 g Kaolin mit 6 g NaOH, 9 g Na_2WO_4 und 51 ccm H_2O auf 180 bis 200°; amorph.

Wolfram und Mangan.

Manganometawolframat $MnW_4O_{13} + 10H_2O$, luftbeständige, bernsteinfarbene Octaëder (Scheibler, 83. 273).

Manganoparawolframat $Mn_5W_{12}O_{41} + 34H_2O$, amorph, weiss (Gonzalez, J. pr. [2] 36. 44).

$Mn_3WO_{10} + 5H_2O$ (Lefort, vergl. S. 369).

Manganowolframat $MnWO_4$ entsteht durch Schmelzen von 2 Thln. $MnCl_2$ mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat; hellgranatbraune Kryst. oder Nadeln, SG. 6,7 (Geuther und Forsberg, A. 120; vergl. Zettnow, P. A. 130. 249).

Manganonatriumwolframat $Na_6W_7O_{24} + Mn_3W_7O_{24} + 36H_2O$ aus gleichen Mol. Na-Salz und $MnSO_4$; krystallinisch (Knorre, B. 19. 826).

Ferrowolframat $FeWO_4$ entsteht durch Schmelzen von 2 Thln. $FeCl_2$ mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat (Geuther und Forsberg,

A. **120**. 273, auch Zettnow, P. A. **130**. 30). Auch durch Erhitzen von WO_3 und Fe_2O_3 im HCl-Strom neben Fe_3O_4 und WO_3 als Sublimat (Debray, C. r. **55**. 288). Undurchsichtige Krystalle von den Formen des Wolframits, unmagnetisch, SG. 7,1 (Geuther und Forsberg).

$FeWO_4 + 3H_2O$ aus Ferrosalz und K_2WO_4; hellbraune Fällung, unlösl. in kalten Säuren (Anthon, J. pr. **9**. 343).

$FeW_2O_7 + 2H_2O$ (?) (Ebelmen, C. r. **17**. 1198; Anthon).

$FeW_3O_{10} + 4H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

Ferriwolframate $(Fe_2O_3)_2(WO_3)_2 + 6H_2O$; $Fe_2O_3(WO_3)_2 + 4H_2O$; $Fe_2O_3.4WO_3.4H_2O$ (Lefort).

Ferromanganowolframate $mFeWO_4 + nMnWO_3$ mit $m:n = 7:1$; $4:1$; $3:1$; $3:2$; $1:2$; $1:7$ wurden von Geuther und Forsberg (A. **120**. 270) durch Zusammenschmelzen von $FeCl_2$, $MnCl_2$, NaCl und Natriumwolframat nach folgenden Verhältnissen erhalten: 7 : 1 : 8 : 4; 3 : 1 : 8 : 2; 1 : 1 : 6 : 5; 1 : 1 : 2 : 1; 1 : 3 : 8 : 2; 1 : 7 : 8 : 4. Braune bis schwarze Kryst. Zettnow (P. A. **130**. 250) erhielt dagegen nur die 4 : 1-Verbindung und statt der übrigen meistens **$FeWO_3 + MnWO_3$** neben Fe_2O_3, Mn_3O_4 etc. Spez. Wärme (von Wolframiten) 0,0978 (Regnault), 0,0930 (Kopp).

Eisenwolframsäure aus dem nachfolgenden K-Salz durch H_2PtCl_6; Kryst. (Laurent, C. r. **31**. 693).

Kaliumsalze. **$9K_2O.2Fe_2O_3.12H_2O.45WO_3.54H_2O$.** Man schmilzt Wolframit mit KNO_3 und K_2CO_3, extrahirt mit kochendem H_2O und dampft mit HCl ein; grosse, sechsseitige Prismen, verliert 63 H_2O bei 200°, bei Rothglut alles H_2O und ist dann unlösl. Durch H_2S und durch Schwefelammonium wird kein FeS abgeschieden, wohl aber nach vorhergehendem Kochen mit KOH.

$18K_2O.2Fe_2O_3.45WO_3.54H_2O$ aus obigem und KOH.

$21BaO.2Fe_2O_3.45WO_3.27H_2O$ aus K-Salz und BaO.

Ammoniumeisenmanganwolframat $12(NH_4)_2O.6MnO.2Fe_2O_3.3H_2O.45WO_3.81H_2O$ aus Wolframit durch Behandlung mit HNO_3 und HCl, Lösen des unvollständig gewaschenen Rückstandes in NH_3, Abdampfen, Entfernen des auskrystallisirenden Ammoniumwolframates und Versetzen der Mutterlauge mit HCl; feine Kryställchen. Die Lsg. zeigt nicht die gewöhnlichen Reaktionen des Mn, Fe oder W, wohl aber nach Kochen mit Säuren oder Alkalien.

Wolfram und Kobalt.

Kobaltmetawolframate. **$CoW_4O_{13} + 9H_2O$**, Quadratoctaëder (Scheibler, J. pr. 83. 317).

$CoW_3O_{10}.4H_2O$ (Lefort, vergl. S. 639).

Kobaltwolframate. **$Co_3W_7O_{24} + 25H_2O$**, mikrokryst. oder zähflüssige Fällung (Gonzalez).

$CoWO_4 + 2H_2O$ entsteht durch Fällung mit K_2WO_4; violett (Anthon, J. pr. 9. 344).

Natriumkobaltwolframat $Na_6Co_2W_{12}O_{41} + 30H_2O$, analog dem Cu-Salz; rosa, kryst. (Gonzalez).

Wolfram und Nickel.

Nickelmetawolframate. $\mathbf{NiW_4O_{13} + 8H_2O}$, monokline Prismen oder Tafeln (Scheibler, J. pr. 83. 273).

$\mathbf{NiW_3O_{10}.4H_2O}$ (Lefort, vergl. S. 639).

$\mathbf{Ni_3W_7O_{24} + 14H_2O}$, zusammenbackende Fällung (Anthon).

$\mathbf{NiWO_4}$ durch Schmelzen von 2 Thln. $NiCl_2$ mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat; braune, glänzende Kryst. (Schultze, A. **126**. 56), SG. 6,8845 bei 20,5°, 6,8522 bei 22° (Clarke, Sill. Am. J. [3] **14**. 281).

$\mathbf{NiWO_4 + 6H_2O}$ durch Fällung mit Na_2WO_4. Hellgrün (Anthon).

Wolfram und Chrom.

Chromiwolframate. $\mathbf{Cr_2W_7O_{24} + 9H_2O}$ aus Ammoniumparawolframat und kryst. $CrCl_3$; hellgraues Pulver, nach dem Glühen strohgelb, unlösl. in H_2O, aber lösl. in $CrCl_3$ (Lotz, A. **91**. 66).

$\mathbf{Cr_2O_3.5WO_3.5H_2O}$; $\mathbf{Cr_2O_3.4WO_3.6H_2O}$ (Lefort, vergl. S. 639).

$\mathbf{Cr_2(WO_4)_3 + 20H_2O}$ aus Na_2WO_4 und $CrCl_3$; hellgrüne Fällung, $13H_2O$ entweichen bei 100° (Lotz l. c.).

$\mathbf{Cr_2O_3.3WO_3.3H_2O}$ und $\mathbf{Cr_2O_3.2O_3.5WH_2O}$ (Lefort).

Wolfram und Molybdän.

Versetzt man eine Lsg. von Molybdänchlorid mit Ammoniumwolframat, so erhält man eine äusserst intensiv purpurfarbene, konz., ganz undurchsichtige Flüss. Durch Salmiak fällt eine purpurfarbene, an der Luft weiter nicht mehr veränderliche Masse. Lösl. in H_2O. Eine verd. Lsg. entfärbt sich beim Stehen und enthält dann „wolframsaure Molybdänsäure“. Alkalien zersetzen sie unter Abscheidung von Molybdänhydroxyd (Berzelius).

Wolframlegirungen.

Nach Bernoulli (P. A. **111**. 573) legirt sich W mit Cu, Pb, Zn, Sb, Bi, Co, Ni nur bei gleichzeitiger Reduktion. Bei einem Gehalt der Legirungen von mehr als 10% W konnte er keine Reguli mehr erhalten.

Wolframaluminium Al_4W. Man schmilzt 15 Thle. WO_3, 30 Kryolith, 15 Al und 30 Thle. eines Gemisches von KCl und NaCl und extrahirt den Regulus mit HCl. Eisengraue, harte und spröde, kleine Prismen, SG. 5,58, unlösl. in kalten Säuren, lösl. in heisser HCl oder HNO_3, in heissem NaOH unter Zurücklassung von W (Wöhler und Michel, A. **115**. 102).

100 Thle. Cu, 70 Thle. Ni, 5 Thle. W, 1 Thl. Al (Minargent) sollen eine silberähnliche, stahlharte Legirung geben (Allgem. deutsche polytechnische Z. **1873**. 44).

Platinoid, eine dem Neusilber ähnliche Legirung. Man schmilzt Cu mit Phosphorwolfram, gibt dann Ni, Zn und den Rest Cu hinzu und schmilzt mehrmals um. Schön weiss, silberähnlich, sehr politurfähig. Elektrischer Widerstand ist 1,5 mal grösser als der eds Neusilbers und ändert sich zwischen 0° und 100° für je 1° um 0,0209 oder 0,022%, also nur etwa halb so stark als der des Neusilbers (Bottomley, vergl. Z. für. Elektrotechnik **3**. 639).

Wolframeisen, Wolframstahl (vergl. bei Philipp, Hofman's Ind. 748). Nach Bernoulli (l. c.) ist Fe das einzige Metall, das sich leicht mit W legiren lässt, er erhielt bei 20% W im Tiegel unschmelzbare Massen. Berthier erhielt jedoch schon 1834 durch Glühen von Wolframerz mit Kohle höchst strengflüssige Legirungen mit 73,5% W und bei Zusatz von Hammerschlag gut schmelzbare mit 53% W. Wahrscheinlich ist hierbei der Mn-Gehalt des Erzes von Bedeutung. Technisch wurden W-reiche Legirungen dargestellt von Oxland (E. P. 1858) durch Glühen von mit HCl gereinigtem Wolframerz mit Kohle, in neuerer Zeit unter anderen von Biermann in Hannover. Guitot und Chavanne (**1881** D. R. P.) glühten gefälltes Eisenwolframat mit Kohle. Man benutzt diese Legirungen zur Erzeugung des Wolframstahles, der auch direkt aus grauem Gusseisen und WO_3 oder Wolframerz erhalten werden kann, wobei nach Bernoulli nur der mechanisch gebundene C zur Reduktion dient. Er kann auch im Bessemerverfahren erhalten werden (Le Guen, C. r. **56**. 593; **59**. 786; **63**. 967; **64**. 619; **68**. 592). Derzeit findet er sich auch unter dem Namen „Spezialstahl“ (von Muchet) im Handel und dient zur Herstellung sehr harter Werkzeuge, so z. B. der zum Schärfen von Stahlklingen dienenden Vorrichtungen. Im käuflichen Wolframstahl wurden bis zu 9% W (auch 3% Mn und etwas Sn) gefunden. Manchmal erhält er Zusätze von Ni oder Cr. (Ueber die technische Verwendbarkeit vergl. auch Le Guen [l. c.]; Caron, A. ch. [3] **68**. 143; Heppe, Chem. C. **1887**. 156 u. a.). W beeinflusst die Recalescenzerscheinungen des Stahles kräftiger als Mn (Osmond, C. r. **104**. 985). Schneider (D. **256**. 509) erhielt durch Behandlung von käuflichem, 28% W haltendem Wolframeisen mit HCl harte, spröde, unmagnetische Kryställchen mit 69,8% W und 4,1% C, ebenso aus weichem Wolframstahl ein ausserordentlich fein vertheiltes, schwarzgraues, fast Fe-freies W. Nach Gruner (C. r. **96**. 197) scheint Wolframstahl angesäuertem H_2O besser zu widerstehen, als gewöhnlicher Stahl.

L. Haitinger.

Uran.

U; AG. 239; W (2, 3), 4 (5), 6, 8.

Geschichtliches. U-Verbindungen wurden zuerst von Klaproth 1789 aus Pecherz und Uranglimmer isolirt und nach dem Planeten Uranus benannt. Erst 1840 wurde von Péligot der O-Gehalt des bis dahin für Metall gehaltenen UO_2 erkannt und U rein dargestellt. Aus dem alten U (AG. 408 für O = 16) wurden somit 3UO (AG. 120). Von Mendelejeff (A. Spl. 8. 133) wurde 1872 U in eine Gruppe mit Cr, Mo, W gestellt und das AG. verdoppelt. Folgende Formeln entsprechen sohin gleichen Verbindungen.

Heute	UO_2	U_3O_8	UO_3
vor 1872	UO	U_3O_4	U_2O_3
vor 1840	U	UO	U_2O_3.

Aeltere Literatur: M. H. Klaproth (Crells A. **1789**. [2] 387; Beiträge zur chem. Kenntniss der Mineralkörper 2. 197); Buchholz (Beiträge **1**. 62; Gehl. A. **4**. 17, 134); Richter (Neuere Geg. der Chem. **1**. 1; **9**. 36; Gehl. A. **4**. 402); Laugier (J. Pharm. **9**. 145); Lecanu (J. Pharm. **11**. 279); Lecanu und Serbat (J. Pharm. **9**. 141); Brande (Schw. **44**. 1); Berzelius (P. A. **1**. 359; J. **22**. 112; Schw. J. **44**. 191); Arfvedson (P. A. **1**. 245; Schw. J. **44**. 8); Péligot (A. ch. [3] **5**. 5; **12**. 549; **20**. 329; [4] **17**. 368; C. r. **12**. 735; **22**. 487; **42**. 73; auch J. Pharm. **27**. 525; A. **41**. 141; **43**. 255; **56**. 230 und J. pr. **23**. 494; **24**. 442; **38**. 152; **41**. 398; **60**. 183; **97**. 256); Wertheim (J. pr. **29**. 211); Ebelmen (A. ch. [3] **5**. 189, auch A. **43**. 286); Rammelsberg (P. **55**. 318; **56**. 125; **59**. 1; J. pr. **29**. 234; B. **5**. 1003); Hermann (Ueber einige U-Verbindungen, Göttingen, J. **1861**. 258); Drenkmann (Zeitschr. der ges. Naturwiss. **17**. 113; J. **1861**. 255); Remelé (J. **1865**. 221); Guyard (Bl. [2] **1**. 89); von neueren Arbeiten seien hier besonders hervorgehoben: Mendelejeff (A. Spl. **8**. 133) und die Untersuchungen von Zimmermann (A. **204**. 204; **213**. 285; **216**. 1 und **232**. 273, letztere mitgetheilt aus dessen Nachlass von Alibegoff und Krüss).

Vorkommen. Findet sich selten in der Natur, am häufigsten als Uranin (Uranpecherz, Pechblende, Uraninit), welches gewöhnlich

als U_3O_8 betrachtet wurde. Es enthält noch SiO_2, Fe, Ca, Mg, Sb, As, V, Cu etc., auch vielleicht Tl (Zimmermann, A. **232.** 300) und Pb als wesentlichen Bestandtheil. Dem Uranin sind nahe verwandt: Bröggerit und Cleveït (Thoruranit). Ueber diese und Nivenit (J-haltend) vergl. Hidden und Macintosh (Sill. Am. J. [3] **38.** 474). Blomstrand (siehe dessen ausführliche Abhandlung über natürliche Uranate, J. pr. [2] **29.** 216) hält Uranin für Uranbleiorthouranat und berechnet die Analysen zu $\overset{IV}{U}Pb(O_6\overset{VI}{U}) + 1$ oder $2\ \overset{IV}{U_3}(O_6\overset{VI}{U})_2$. Rammelsberg (A. B. **1885.** 95) bezieht es auf $U_2O_5 = UO_2.O + UO_2$ (vergl. dagegen w. u. bei U_2O_5). Von allen früheren Analytikern wurde jedoch übersehen, dass die Uranine, namentlich die Zr-, Th-, Ce-, La- und Y-haltenden, von amerikanischen Fundorten beim Lösen in HFl, HCl, H_2SO_4 oder beim Schmelzen mit K_2CO_3 manchmal bis nahe an 3% N entwickeln (Hillebrand, Sill. [3] **38.** 329; **40.** 384). Hydratische Zersetzungsprodukte des Uranins sind wohl Gummit, Eliasit, Pillinit, Uranosphärit (Uran und Wismuthoxyd). Sulfate sind Johannit, Uranvitriol, Uraconit, Zippeït, Medjdit, Uranochalcit. Phosphate: Uranit, Kalkuranglimmer, Autunit $Ca(UO_2)_2P_2O_8 + 10(8)H_2O$; Uranocircit $Ba(UO_2)_2P_2O_8 + 8H_2O$; Kupferuranit, Torbernit, Chalkolith $Cu(UO_2)_2P_2O_8 + 8H_2O$. Arseniate: Trägerit; Walpurgin (mit Bi); Uranospinit $Ca(UO_2)_2As_2O_8 + 8H_2O$; Zeunerit $Cu(UO)_2As_2O_8 + 8H_2O$. Uranothallit, Liebigit sind Urancalciumkarbonate, Voglit ebenso mit Cu. Uranophan und Uranotil sind Urancalciumsilikate. Endlich enthalten noch viele Ti-, Ta- und Th-Mineralien U. Ueber die von Lokyer (C. r. **86.** 317) gezeigte Koinzidenz der Linien des U mit solchen des Sonnenspectrums vergl. auch Hutskins, Halden (Phil. Mag. [5] **24.** 325).

Darstellung. Man schichtet in einem Porzellantiegel Na, KCl, UCl_3, KCl, setzt diesen mit Kohle in einen grösseren Graphittiegel und erh. zu heller Rothglut. Man achte, dass Feuchtigkeit und beim Abkühlen Luftzutritt ausgeschlossen ist (Péligot, A. ch. [4] **17.** 368). Quantitative Ausbeuten erzielte Zimmermann (A. **116.** 14) durch Anwendung eines (zuerst von Nilson und Pettersson [B. **11.** 383] zur Darstellung von Be benutzten) verschraubbaren Eisencylinders, der mit NaCl, 3 bis 4 Thln. Na, NaCl, 10 Thln. UCl, NaCl beschickt und im Holzkohlenfeuer auf dunkle Rothglut oder zur Erzielung geschmolzenen U auf Weissglut erh. wurde. Zur Entfernung von unverändertem Na etc. wird die Schmelze erst mit Alk., dann mit H_2O behandelt.

Eigenschaften. Grauschwarzes Pulver oder silberglänzende, geschmolzene Masse, etwas hämmerbar, nahe stahlhart. SG. 18,685 bei 14° (18,4 Péligot), SW. 0,02765. Oxydirt sich namentlich im pulverförmigen Zustande schon bei relativ niedriger T., läuft stahlblau an. Bei mässigem Erhitzen an der Luft bildet sich unter lebhaftem Erglühen eine voluminöse Hülle von Oxyd, das pulverförmige verbrennt schon bei 150 bis 170° mit grossem Glanze. In Cl verbrennt es unter starker Licht- und Wärmeentwickelung zu UCl_4, in Br-Dampf entsteht allmählich UBr_4. Verbrennt auch im S-Dampf zu US_2. Lösl. in verd. H_2SO_4, HCl; von HNO_3 und konz. H_2SO_4 wird nur pulverförmiges U leicht angegriffen. Essigsäure, KOH, NH_3 sind

ohne Wirkung. Sn-, Pt-, Au-, Cu-, Hg-, Ag-Salze werden zu Metall reduzirt (Zimmermann l. c., vgl. auch Péligot).

Atomgewicht. Meyer-Seubert (AG. der Elemente 1883) zählte U unter jene Elemente, deren AG. noch ganz unsicher bestimmt ist. Vorläufig adoptirte er 239,8. Einige vorliegende Bestimmungen ergaben nach seinen Neuberechnungen folgende Werthe. Die Umwandlung von

UCl_4 in U_3O_8 und Bestimmung des Cl (Rammelsberg, P. **55**. 1318; **56**. 125)	250,7
UCl_4 in AgCl (Péligot, A. ch. [3] 5. 12)	236,7
ebenso (Rammelsberg l. c.)	241,0
UCl_2 in U_2O_5 (! vergl. U_2O_5) (Rammelsberg l. c.)	241,0
$UO_2(C_2O_4)+H_2O$ in UO_2 (Ebelmen, A. ch. [3] 5. 191)	237,17
$CO_2:U_3O_8$ aus Oxalat (Péligot, A. ch. [3] 20. 341)	239,85
$UO_2Na(C_2H_3O_2)_3$ in U_3O_8 (Wertheim, J. pr. 29. 207)	233,5

Die neueren Untersuchungen von Zimmermann (A. **232**. 273) ergaben die Nichtexistenz von U_2O_5 und aus der Relation $UO_2:U_2O_3$ für U 239,02 (scheinbares Gewicht) oder 238,75 (für Wägungen im Vakuum), ferner aus der Umwandlung von $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$ in Na_2UO_4 die Zahl 238,9 (scheinbares Gewicht), wonach man in runder Zahl setzen kann U = 239, welche Zahl auch hier zur Berechnung der prozentischen Zusammensetzung der U-Verbindungen benutzt wurde.

Werthigkeit. Aus den gut definirten Oxyden UO_2 und UO_3 würde sich eine scheinbare Valenz von 4 oder 6 ergeben, aus der allerdings nur im hydratischen Zustande bekannten Verbindung UO_4 die Zahl 8. Die D. des UCl_4 weist auf die Quadrivalenz hin. Ob das U in UCl_5 wirklich fünfwerthig fungirt, lässt sich nicht entscheiden, da diese Verbindung sehr leicht zu UCl_4 und Cl dissociirt.

Zur quantitativen Bestimmung wird U gewöhnlich als UO_2 oder U_3O_8 (vergl. Zimmermann, A. **232**. 209) gewogen, auch können durch Zn in H_2SO_4-Lsg. reduzirte Uranylverbindungen mit $KMnO_4$ titrirt werden, wobei der O-Verbrauch der Ueberführung von UO_2 in UO_3 entspricht (Bělohoubek, J. pr. **99**. 231; vergl. Zimmermann).

Physiologische Wirkung. U-Salze erzeugen parenchymatöse Nephritis ähnlich wie As, Hg, P (Chittenden v. Lambert, Z. für Biologie **25**. 513), subkutan wirken sie schon bei 0,5 bis 2 mg per Kilo Körpergewicht bei Kaninchen oder Hunden lethal (vergl. Woroschilsky, Ch. C. **1890**. II. 453; **1891**. I. 368).

Anwendung. O-Verbindungen des U (hauptsächlich Natriumuranat, Urangelb) werden benutzt, um Glas gelbgrün zu färben (Canarien-, Annaglas). Das unter der Glasur auf Porzellan aufgetragene „schwarze Oxyd“ (vergl. bei U_2O_5), auch reines, geglühtes Uranin dient als schwarze Farbe.

Uran und Sauerstoff.

Oxydische Uranverbindungen werden im Grossen namentlich in Joachimsthal gewonnen. Man röstet Uranpecherz mit durchschnittlich 40 bis 50% U_3O_8 zunächst für sich, dann nochmals mit 15% Na_2CO_3 und 2% $NaNO_3$, bis die Masse braungelb ist, extrahirt mit heissem H_2O Na-Salze von U, Mo, W, As und rührt mit H_2O und etwa 44% konz. H_2SO_4 und etwa 4% HNO_3 an. Die von ungelöstem SiO_2, Fe_2O_3, $CaSO_4$ etc. getrennte Lauge wird mit Sodalsg. übersättigt und die goldgelbe Lsg. zur Entfernung gelöster Spuren von Ca, Fe aufgekocht. Aus dem Filtr. gewinnt man durch vorsichtige Neutralisation mit H_2SO_4 „Urangelb" oder durch Kochen mit NaOH „Urangelb orangefarbig", auch durch Zusatz von NH_4Cl „Uranoxyd" (welches NH_3 enthält). Durch Glühen des letzteren „schwarzes Uranoxyduloxyd" (Patera, Hoffmann's Ber. **1875.** [1] 836, vergl. auch Patera, A. W. **1849.** 353; **1853.** Nov.).

Nach Ebelmen (A. **43.** 286) kann man Uranin erst mit verd. HCl extrahiren, dann mit C heftig glühen und das so erhaltene UO_2 nochmals mit konz. HCl extrahiren. Das gereinigte Erz wird mit HNO_3 zersetzt, die Lsg. nach Abdampfen auf dem Wasserbade mit H_2S gereinigt und mit Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wird mit kochendem H_2O gewaschen, geglüht und in HNO_3 gelöst. — Wertheim (J. pr. **29.** 210) empfiehlt zur Reinigung die Umwandlung in die gut kryst. und wlösl. Acetate durch Digestion des durch Erhitzen zersetzten Nitrates mit Essigsäure. — Péligot (A. **43.** 255) zersetzt Uranin mit HNO_3 und reinigt das Nitrat durch Umkryst. aus H_2O und aus Ae. — Man digerirt die Blende mit H_2SO_4 und etwas HNO_3, raucht ab (vergl. auch Gisecke, J. pr. **55.** 445; D. **124.** 355), extrahirt mit H_2O, reinigt die Lsg. mit H_2S, und fällt die oxydirte Lsg. mit NH_3. Der gewaschene, namentlich Fe- und U-haltende Niederschlag wird mit Ammoniumkarbonat digerirt, die heiss abfiltrirte Lsg. gibt beim Erkalten Uranammoniumkarbonat, die Mutterlauge wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium von Co, Ni, Zn befreit, durch anhaltendes Kochen Uranhydroxyd abgeschieden, dieses gewaschen, geglüht und zur Entfernung von Ca, Mg und etwas U mit HCl extrahirt (Wöhler, Mineralanalyse. Göttingen 1861).

Gewinnung aus H_3PO_4-haltenden Rückständen. Man kocht mit Ueberschuss von Na_2CO_3 und versetzt ohne zu filtriren mit $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_3, filtr., kocht mit HCl, bis alle CO_2 vertrieben, fällt mit NH_3, löst nach Auswaschen in HNO_3 und kryst. (Laube, Z. für angew. Ch. **1889.** 475). — Man versetzt die saure Lsg. mit Fe_2Cl_6 und Ueberschuss von Na_2CO_3, filtr. etc. (Reichardt, Fr. 8. 116). — Man entfernt die H_3PO_4 durch Behandlung mit Sn und HNO_3 (Heintz, A. **151.** 216; Savory, Ch. N. **48.** 251), durch Glühen mit K_2CO_3 und Kohle (Strohmer, Fr. **17.** 84). — Knop (Ch. C. **1865.** 161) empfahl Fällung des U aus saurer Lsg. durch $K_4Fe(CN)_6$ und etwas Leimlsg. und Zersetzen des Niederschlags mit wenig NaOH.

Reinigung nach Zimmermann (A. **213.** 288). Man löst käufliches Hydroxyd in HCl, entfernt durch H_2S As etc., versetzt mit

NH_3 und Ammoniumkarbonat, übersättigt mit Schwefelammonium, filtr., säuert mit HCl an und fällt nach Wegkochen der CO_2 mit NH_3 und Schwefelammonium. Hierauf wird auf dem Wasserbade erw., bis der grösste Theil des Schwefelammonium zersetzt ist, filtr., der Niederschlag gut gewaschen und über dem Gebläse heftig geglüht. Das U_3O_8 wird in HNO_3 gelöst, filtr., zur Kryst. gebracht, die Kryst. werden in Ae. aufgenommen, die Lsg. filtr., abgedampft und der Rückstand geglüht. Letztere Umwandlung in Nitrat und Reinigung desselben mit Ae. wird eventuell nochmals wiederholt.

UO und **U_3O_4**. Die von Guyard (Bl. [2] **1**. 89) dargestellten, diesen Oxyden entsprechenden Verbindungen existiren nicht (Zimmermann, A. **213**. 301).

U_2O_3. Ein Hydrat dieses Oxyds wird aus UCl_3 durch KOH als brauner, rasch grün werdender Niederschlag abgeschieden.

Urandioxyd.

Uranoxydul.

UO_2; MG. 271,72 [1]); 100 Thle. enthalten 88,22 U und 11,78 O.

Bildung und Darstellung. Wurde bis 1841 für metallisches U angesehen. Entsteht beim Glühen von U-Verbindungen unter reduzirenden Einflüssen, nach Zimmermann (A. **232**. 283) durch blosses Glühen von U_3O_8 (dem durch Glühen in O entstehendem Oxyde) in indifferentem Gasstrom. — Man glüht U_3O_8 in H (Arfvedson, Lecanu) mit S (Ebelmen), mit S und NH_4Cl (Hermann, J. **1861**. 258); mit 0,05 Kohle (Buchholz), mit Blut (Richter), mit Oel (Klaproth), mit Oxalsäure (Wertheim, J. pr. **29**. 211), mit K, Na (Gay-Lussac, Thénard). — Man glüht Uranyloxalat bei Luftabschluss (Berzelius) oder im H-Strom (Péligot, Ebelmen). — Man glüht Kaliumuranylchlorid (Péligot) oder mit NaCl gemischtes Uranylammoniumchlorid bei Luftabschluss und extrahirt mit H_2O (Wöhler, A. **41**. 345). — Wird nach Ditte (C. r. **91**. 117) leicht durch Befeuchten von U_3O_8 mit HFl und darauffolgendes Glühen erhalten. Man erh. Uranphosphat mit 3 Thln. Na_2CO_3 und 3 Thln. KCN bis zum Schmelzen und extrahirt mit H_2O (Rose, Traité de chim. anal. Paris. 2. 728). — Man schmilzt Uranoxydnatron mit S und NH_4Cl und extrahirt mit H_2O (Hermann l. c.).

Eigenschaften. Zimmtbraunes, pyrophorisches Pulver (aus Oxalat) oder, wenn bei hoher T. bereitet, kupferroth, metallglänzend und nicht pyrophorisch. SG. 10,15 (Péligot). Wenn durch Reduktion mit Kohle bereitet, mikroskopische, eisengraue Nadeln. — SG. 6,44 (Klaproth), 6,94 (Richter), 9,0 (Buchholz). Spez. Wärme 0,0619 (Regnault, A. ch. **73**. [1839]). Unlösl. in H_2O und HCl oder verd. H_2SO_4, doch lösl. in HNO_3 und beim Kochen in konz. H_2SO_4. In konz. H_2SO_4 nur bei Gegenwart von etwas H_2O lösl. (Rose). Das

[1]) Minimum.

aus Oxalat oder U_3O_8 und S, nicht aber das durch Glühen von Kaliumuranylchlorür erhaltene, löst sich in $AgNO_3$ unter Abscheidung von Ag zu UO_2NO_3 (Ebelmen). Es wird dabei erst Ag_2O und eine grüne Lsg. gebildet, welche weiterhin unter Reduktion des Ag_2O zu Ag gelb wird (Isambert, C. r. **80**. 1087). — Beim Glühen in O entsteht U_3O_8 (s. d.), es verbrennt im Knallgas unter Funkensprühen (Clarke, Gilb. A. **62**. 353). Im H_2O-Dampf geglüht, gibt es U_3O_8 (Regnault, A. ch. **62**. 358). Beim Glühen in Cl entsteht UO_2Cl_2, wenn mit Kohle gemischt, UCl_4 und UCl_5, analog UBr_4. — H_2S verändert es nicht (Arfvedson), auch nicht mit CS_3 beladene CO_2, reiner CS_2-Dampf gibt UO_2US_2. K lässt sich über UO_2 abdestilliren (Plantamour, J. pr. **23**. 230).

Durch Reduktion von Uranylsalzen mit Zn und HCl entstehen Uranosalze, die nach Zimmermann (A. **216**. 10) folgende, event. zur Erkennung dienende Fällungen geben: durch KOH, NaOH hellgrün, an der Luft braun und schliesslich gelb werdend; durch K_2CO_3 weingrün; durch $KHCO_3$ weingrün, im Ueberschuss lösl., dann aber beim Erwärmen unter partieller Oxydation wieder ausfallend; durch $(NH_4)_2S$ hellgrün, rasch dunkelbraun und beim Kochen schwarz werdend; durch $K_4Fe(CN)_6$ gelbgrün, an der Luft roth werdend; durch $K_3Fe(CN)_6$ allmählich roth. Weinsäure verhindert die Fällung durch KOH, NH_3, $(NH_4)_2S$. Uranoverbindungen sind meist dunkelgrün; ihre Lsg. zeigt charakteristische Lichtabsorptionen (Zimmerman, A. **213**. 285).

Schwarzes Uranoxyduloxyd U_2O_5, Deutoxyde d'uranium Péligot's, ist ein Gemenge von U_3O_8 und UO_2 in variablen Verhältnissen, entsteht aus U_3O_8 durch theilweise Dissociation (vergl. Zimmermann, A. **232**. 273). Regnault fand die spez. Wärme eines schwarzen Oxydes $=0,062$.

Uranuranat.

Olivengrünes Uranoxyduloxyd (Tritoxyde d'uranium Péligot's).

$U_3O_8(UO_2 + 2UO_3)$; MG. 847,08 [1]; 100 Thle. enthalten 84,88 U und 15,12 O.

Vorkommen vergl. bei Uranin.

Zur Darstellung glüht man U oder eine zersetzliche U-Verbindung an der Luft, schliesslich im O-Strome und lässt in diesem erkalten. Auch wenn völlig rein von variabler Farbe, olivengrün bis schwarz, doch ist der Strich immer grün (Zimmermann, A. 283, 232. vergl. dort auch ältere Angaben). SG. 7,193 (Karsten), 7,31 (Ebelmen). Spez. Wärme 0,07979 (Donath, B. **1879**. 742). Gibt beim Erhitzen in indifferentem Gas, in geringem Masse auch in Luft etwas O ab und verwandelt sich in ein Gemenge von U_3O_8 und UO_2 von konstanter Zusammensetzung. Bei längerem Erhitzen in CO_2 oder N bleibt reines UO_2 zurück (Zimmermann). Weniger lösl. in verd. HCl oder H_2SO_4, am leichtesten in mit wenig H_2O verd. H_2SO_4 (Rose), auch in HNO_3. Konz. H_2SO_4, ebenso HCl bei 180 bis 200°

[1]) Minimum.

lösen es zu Uranyl- und Uranosalz, entsprechend: $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$ (Zimmermann, A. **332**. 287). Mit $AgNO_3$ und H_2O wird langsam Ag abgeschieden (Isambert, C. r. **80**. 1087). H, S, C, K, Na reduziren es beim Erhitzen zu UO_2. CS_2-Dampf bildet $US_2.UO_2$.

$U_3O_8.6H_2O$ entsteht durch freiwillige Oxydation des aus UCl_4 und NH_3 erhaltenen Niederschlages; grünschwarz (Rammelsberg). Aehnliche Fällungen wurden auch direkt aus den Lsgn. von U_3O_8 in Säuren erhalten, oxydirt sich an der Luft (Berzelius).

Urantrioxyd.

Uranoxyd, Uransäure.

UO_3; MG. 287,68 [1]); 100 Thle. enthalten 83,31 U und 16,69 O.

Entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Uranhydroxyd oder Uranylammoniumkarbonat auf 300° (Ebelmen, A. ch. [3] **5**. 199). Man erh. Uranylhydrat vorsichtig, zuletzt im Oelbade auf 250° (Jacqulin, Pharm. Centr. **1845**. 193); ziegelrothes Pulver, gibt bei Glühen O und U_3O_8 (Ebelmen), scheint im Porzellanofen etwas flüchtig zu sein (Elsner, J. **1866**. 35). Verhalten zu flüss. HCl Gore (Phil. Mag. [4] **29**. 541).

Uransäure $UO_3.H_2O = UO_2(OH)_2$ mit 94,11 UO_3 und 5,89 H_2O, entsteht beim Erhitzen von UO_2NO_3 auf dem Sandbad bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen und Auskochen mit H_2O zur Beseitigung von etwas wlösl. basischem Salz (Berzelius (Berz. J. **24**. 118). — Man verdampft eine Lsg. von UO_2NO_3 in absolutem Alk. und wäscht die bei der spontanen Oxydation des Alk. ausfallende, gelbe Masse mit H_2O (Malagutti, A. ch. [3] **9**. 463). — Entsteht auch beim Stehen von Uranyloxalat mit H_2O im Sonnenlicht, wobei Oxalsäure in CO_2 und CO zerfällt. Hält dann lufttrocken 1 H_2O mehr, das aber schon im Vakuum oder bei 100° entweicht. — Ebenso durch langes Stehen des aus Uranylammoniumkarbonat durch Kochen ausfallenden NH_3-haltenden Niederschlages (Ebelmen l. c.). — Durch Erhitzen von U_3O_8 mit $KClO_3$ bis zum beginnenden Schmelzen und Auskochen mit H_2O. So dargestellt enthielt es noch 1 H_2O und war K-frei (Drenkmann, J. **1861**. 256).

Gelbes Pulver, SG. 5,926 bei 15° (nach Malagutti l. c.), absorbirt heisse CO_2 an der Luft und reagirt sauer auf Lackmus. Gibt bei 300° UO_3, beim Glühen U_3O_8 (Ebelmen, Malagutti beobachteten immer Reduktion).

Lösliches $UO_3 + xH_2O$. Versetzt man Uranylsalz mit Zucker und überschüssiger Kalilauge, so gibt die tieforangegelbe, klare Lsg. im Dialysator alles bis auf UO_3 und Zucker ab (Graham, A. **121**. 52).

UO_3 vereinigt sich mit sauren und basischen Oxyden. Mit Säuren entstehen vorwiegend Salze der Formel UO_2R_2, also eigentlich basische Salze, die aber sauer gegen Lackmus reagiren. Da die Gruppe UO_2 in ihnen die Funktionen des Metalls in den gewöhnlichen Metallsalzen erfüllt, bezeichnet man dieselbe mit dem Namen Uranyl, die Salze als Uranylsalze.

---

[1]) Minimum.

Uranate sind die Verbindungen von UO_3 mit Basen, meistens M_2UO_4 oder $M_2U_2O_7$ (Diuranate) entsprechend. Sie entstehen durch Glühen von U-Verbindungen mit Basen und O oder durch Fällung von Uranylsalzen mit starken Basen. Kryst. wurden sie von Zimmermann durch Glühen von UO_2Cl_2 mit KCl und NH_4Cl, von Ditte durch Schmelzen von U_3O_8 mit Chloriden, eventuell unter Zusatz vom Chlorat erhalten. Durch Säuren können aus Uranaten Uranylsalze gewonnen werden.

Erkennung der Uranylsalze: KOH und NaOH geben gelbe Niederschläge, auch bei Gegenwart von NH_4Cl, nicht bei Gegenwart von Weinsäure oder Zucker. Karbonate geben gelbe Niederschläge, lösl. im Ueberschuss, namentlich von $KHCO_3$, die Lsgn. sind intensiv gelb. $BaCO_3$ fällt schon in der Kälte. H_2S fällt nicht (reduzirt auch nicht, Zimmermann, A. **216**. 13) wohl aber $(NH_4)_2S$. Bei Gegenwart von Mercurosalzen werden Uranylsalze durch H_2S reduzirt (Formanek, A. **257**. 115). Der braunrothe Niederschlag von UO_2S zersetzt sich bei gelindem Erwärmen in UO_2 und S, ist unlösl. im Ueberschuss von $(NH_4)_2S$ oder NH_3, lösl., wenn Karbonat zugegen. Na_2HPO_4 fällt in essigsaurer nicht in salzsaurer Lsg., Oxalsäure nur in konz. Lsg., Na_2SO_3 beim Kochen. Sehr charakteristisch ist der braunrothe Niederschlag mit $K_4Fe(CN)_6$ (noch 0,00001 U-Salz bewirkt Färbung), lösl. in HCl, auch in Ammoniumkarbonat; ferner die braunrothe Fällung mit H_2O_2 nach Zusatz von Alk. noch bei 0,25 mg U (Fairlay, Ch. N. **62**. 227). Uranylsalze färben Curcumapapier braunroth (noch bei 1:1000 bei Nitrat, noch bei 1:10000 nach Zimmermann, A. **194**. 224). Aus neutralen Lsgn. scheidet Mg unter H-Entwickelung $UO_2.H_2O$ ab, das sich rasch oxydirt (Maak, Verhalten des Mg und Al zu Salzlsgn. Göttingen 1862). Mit Zn und HCl geben sie schliesslich UCl_3, durch Zn und H_2SO_4 wird jedoch die Reduktion nur bis zum Uranosalz (Reaktionen desselben siehe bei UO_2) geführt (Zimmermann, A. **213**. 300). UO_2Cl_2 wird durch HgO vollständig gefällt, $UO_2(NO_3)_2$ nur nach Zusatz von Chloriden (Alibegoff, A. **233**. 143). Bei der Elektrolyse geben Uranylsalze am —Pole Hydrat von U_3O_8 (Smith, B. **1880**. 751). Sie sind namentlich bei Gegenwart von reduzirenden Substanzen lichtempfindlich und geben Uranosalze (vergl. Nièpce de St. Victor, C. r. **46**. 448; **47**. 1002; **49**. 368, 815; Hagen, A. B. **1858**. 290; Bolton, Sill. Am. J. [2] **48**. 206; Seekamp, A. **112**. 113 und Ebelmen). Faraday (P. A. **70**. 37) fand UO_3 nicht magnetisch, UO_2 schwach magnetisch.

Uranylsalze sind gelb oder gelbgrün mit grüner Fluoreszenz, sie geben charakteristische Absorptionsspectren, welche von denen der Uranosalze verschieden sind, vergl. Morton und Bolton (Ch. N. **28**), Vogel (B. **8**. 1535; **11**. 915), Zimmermann (A. **213**. 285 und hiemit Vogel, Prakt. Spectralanalyse **1889**. 272), ferner Hagenbach (P. A. **156**. 396) und über die Phosphorescenz und Fluorescenzspectren der Uranylsalze namentlich E. Becquerel (C. r. **75**. 296; **88**. 1237; A. ch. [4] **27**. 339); H. Becquerel (C. r. **101**. 1252); über die Fluorescenz des U-Glases Lommel (P. A. [2] **3**. 113). Ueber Absorptionsspectrum U-haltenden Zirkones: Sorby (Proc. R. Soc. **18**. 197).

Urantetroxyd $UO_4 + 2H_2O$ ($UO_6.2UO_3 + 6H_2O$, Fairley, Soc. **31**. 1, 127; $UO_2(OH)_4$ (?), Alibegoff, A. **233**. 123) entsteht durch

Versetzen von Uranylacetat oder -Nitrat mit H_2O_2 und Trocknen des Niederschlags bei 100° (Fairley) oder im Exsiccator (Alibegoff). Lufttrocken $UO_4 + 4H_2O$ (Fairley). Alkali-, Calcium- und Baryumsalze auch freie H_2SO_4 verhindern die Bildung. Fairley erhielt durch langes Stehen viel H_2SO_4-haltender Lsg. noch UO_4. Dieses H_2O-freie UO_4 konnte Alibegoff (l. c.) nie erhalten, auch $UO_4 + 4H_2O$ hat inkonstante Zusammensetzung, dagegen ist $UO_4 + 2H_2O$ ziemlich beständig, verändert sich nicht bei langem Stehen, ist aber äusserst hygroskopisch. Hellgelbes Pulver, zersetzt sich langsam oberhalb 115°, bei raschem Erhitzen verglimmt es. Mit KJ werden 2J abgeschieden (Zimmermann, A. **232**. 322).

[UO_5.] Ueber eine diesem Oxyde angeblich entsprechende Ag-Verbindung von Guyard (Bl. [2] **1**. 95) vergl. Alibegoff (A. **232**. 125).

[UO_6; H_4UO_8.] Diesem Oxyde kann man die äusserst zersetzlichen Peruranate Fairley's (vergl. bei U und K, Na, NH_4) zu Grunde legen, auch UO_4 ist als Uranylperuranat $(UO_2)_2UO_8$ aufgefasst worden.

Uran und Chlor.

Urantrichlorid.

Uransubchorür.

UCl_3; MG. 345,91[1]); 100 Thle. enthalten 69,25 U und 30,75 Cl.

Entsteht durch Erhitzen von UCl_4 in trockenem H (Péligot, A. ch. [3] **5**. 20; A. **43**. 266), in Lsg. durch anhaltende Reduktion von Uranylsalzen mit Zn und HCl (Zimmermann, A. **213**. 300). Braunrothe, aus Fäden bestehende Masse, wenig flüchtig, sehr llösl. in H_2O, damit eine rothe, alsbald unter H-Entwickelung grün werdende Lsg. bildend. Die rothe Lsg. gibt mit NH_3 eine braune Fällung, die unter H-Entwickelung rasch grün wird (Péligot, Zimmermann, A. **216**. 12). Absorptionsspectrum der Lsg. (Zimmermann, A. **213**. 320).

Urantetrachlorid.

Uranchlorür.

UCl_4; MG. 381,28; 100 Thle. enthalten 62,82 U und 37,18 Cl.

Entsteht durch Verbrennen von U in Cl. Man glüht ein Gemenge eines Uranoxydes mit Kohle im Cl-Strom (Péligot, A. **43**. 258). Dabei entsteht auch UCl_5 (s. d.), weshalb man das Produkt noch im CO_2-Strom stark erh. (Zimmermann, A. **216**. 8). In Lsg. durch Reduktion von in HCl gelöstem Ammoniumuranat mit Zn oder (Arendt und Knop, Ch. C. **1857**. 164) Cu unter Zusatz von etwas $PtCl_4$. Man kocht 1/4 Stunde, verd. mit H_2O, filtr. von $CuCl_2$ ab, reinigt mit H_2S und verjagt diesen durch längeres Kochen. Dunkelgrüne, tesserale

[1]) Minimum.

Octaëder, sublimirt beim Glühen mit rothem Dampfe (Péligot l. c.), dessen SG. 13,3 der Formel UCl_4 entspricht (Zimmermann l. c.). Gibt an der Luft Nebel von HCl und löst sich unter Erwärmung in H_2O zu grüner Lsg. (Péligot); diese ist luftbeständig (oxydirt sich aber bei Gegenwart von $FeCl_2$) und wird durch Kochen mit viel H_2O vollständig gefällt (Knop und Arendt). Beim Verdunsten entweicht HCl, es bleibt ein amorpher, hygroskopischer, anfangs ganz in H_2O lösl. Rückstand. Gibt mit Metallchloriden Doppelsalze (Péligot).

Uranpentachlorid.

UCl_5; MG. 416,65[1]); 100 Thle. enthalten 57,47 U und 42,53 Cl.

Entsteht bei Darstellung von UCl_4 neben diesem in nadelförmigen Kryst. oder — bei raschem Cl-Strom — als sehr leicht bewegliches, braunes Pulver. Flüchtiger als UCl_4, zerfällt beim Erhitzen (in Cl oder CO_2) in UCl_4 und Cl. In CO_2-Gas beginnt die Dissociation bei 120° und ist vollständig bei 235°. Aeusserst hygroskopisch, löst sich unter Zischen in H_2O. Beim Erhitzen in NH_3 scheint eine N-haltende Verbindung zu entstehen (Roscoë, B. 7. 1133).

$UCl_5.PCl_5$ entsteht durch anhaltendes Erhitzen von UO_3 mit überschüssigem PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr; amorphe, gelbe Masse (Cronander, J. **1873**. 222).

Uranylchlorid UO_2Cl_2 mit 69,95 U, 9,34 O, 20,70 Cl entsteht durch Glühen von UO_2 in Cl als gelbe, kryst., leicht schmelzbare Masse. Wenig flüchtig mit gelbem Dampfe. Gibt mit K erh. KCl und UO_2 (Péligot).

$UO_2Cl_2 + xH_2O$ entsteht durch Lösen von $UO_3.H_2O$ in HCl oder Oxydation von UCl_4 mit HNO_3; gelbgrüne Kryst. (Tafeln, Klaproth). Llösl. in H_2O, Alk., Ae. Gibt bei der Elektrolyse UO_2 und Cl (Hittdorf).

$UO_2Cl_2 + 2(C_2H_5)_2O$ entsteht durch Lösen von H_2O-freiem UO_2Cl_2 in Ae. und Verdunsten; warzenförmig gruppirte, gelbe Nadeln. Verliert allen Ae. nur unter tiefgehender Zersetzung (Regelsberger, A. **227**. 119).

$2KCl + UO_2Cl_2 + 2H_2O$ aus Kaliumuranat und sehr überschüssiger HCl (Péligot, A. **43**. 279) oder aus UO_2Cl_2 und überschüssigem KCl. dann von mitkrystallisirendem KCl mechanisch zu trennen (Berzelius, P. A. **1**. 366). Dicke Tafeln (gemessen, de la Provostaye, A. ch. [3] 6. 165). Verliert leicht H_2O und etwas über 100° auch HCl, beim Glühen schmilzt es, verliert Cl und hinterlässt kryst. UO_2 und KCl. Llösl. in H_2O, die Lsg. dissociirt (Péligot). Die mit Oxalsäure versetzte Lsg. ist nicht lichtempfindlich wie das analoge Fluorid (Bolton).

$2NH_4Cl + UO_2Cl_2 + 2H_2O$, sehr zerfliessliche Rhomboëder (Péligot l. c.).

Uran und Brom.

Urantribromid, Uransubbromür, UBr_3 mit 49,97 U und 50,03 Br. Entsteht, wenn man anhaltend H über schmelzendes UBr_4 leitet; dunkelbraune Nadeln, sehr schwer flüchtig, wird auch durch höheres und

[1]) Minimum.

längeres Erhitzen in H nicht weiter reduzirt. Sehr hygroskopisch, löst sich unter Zischen in H_2O. Die rothe Lsg. zeigt ein ähnliches Absorptionsspectrum wie UCl_3, sie wird an der Luft schmutzigroth, dann grün (Uranosalz) (Alibegoff, A. **233.** 119, auch A. **216.** 5).

Urantetrabromid UBr_4 mit 42,83 U und 57,17 Br. Man erh. zuvor mit Zucker geglühtes U_3O_8 mit vorgelegter Zuckerkohle in einer Glasröhre erst in gut getrockneter CO_2, dann in mit Br ges. CO_2 und lässt schliesslich in reiner CO_2 erkalten (Zimmermann, A. **216.** 2; Alibegoff, A. **232.** 132). Zuerst von Hermann (J. **1861.** 260) durch Glühen von U_3O_8 mit Stärke, dann in Br-Dampf erhalten. Bräunliche bis schwarze Blättchen, schmelzbar, verflüchtigt sich bei Rothglut. D. 19,46 (Zimmermann). Sehr hygroskopisch, löst sich unter Zischen in H_2O zu grüner Lsg.

$UBr_4 + 8H_2O$ (?) aus Uranohydrat und BrH; grüne Kryst., die Lsg. wird in der Wärme zersetzt (Rammelsberg).

UBr_5 konnte von Zimmermann nicht erhalten werden (A. **216.** 5).

Uranylbromid UO_2Br_2 (vergl. Hermann l. c.).

$UO_2Br_2 + 7H_2O$ aus UO_3 und HBr; körnige, zerfliessliche Masse (Sendtner, Verb. des U. Erlangen 1877). Auch aus UO_2, Br und H_2O; Nadeln (Berthemot, A. ch. **44.** 387).

$K_2UO_2Br_4 + 2H_2O$ aus Kaliumuranat und HBr; Tafeln, äusserst zerfliesslich (Sendtner).

$(NH_4)_2UO_2Br_4 + 2H_2O$, gelbbraune Tafeln, zerfliesslich (Sendtner).

Uranylbromat ist sehr zersetzlich, die Lsg. entwickelt beim Abdampfen im Wasserbade Br. (Vergl. Rammelsberg, P. A. **55.** 77, welcher $4UO_3 . 3Br_2O_5 . 16H_2O$ fand.)

Uran und Jod.

Uranyljodat $UO_2(JO_3)_2$ aus $NaJO_3$ und $UO_2(NO_3)_2$ als weisse Fällung, die allmählich kryst. wird; direkt in Nädelchen, beim Stehen der mit viel HNO_3 versetzten Lsgn. bei 60°. Zersetzt sich oberhalb 250° (Ditte, Thèses prés. à la fac. des sciences. Nr. 322. Paris 1870, auch Fabris, G. **20.** 582).

$UO_2(JO_3)_2 + 5H_2O$ von Rammelsberg (P. A. **59.** 1) wie oben durch Fällung in der Kälte als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten; lösl. in HNO_3.

Uran und Fluor.

Ueber die Fluorverbindungen des U liegen differente Angaben vor. Bolton (J. **1866.** 166) und Smithells (Soc. **43.** 125) beschrieben folgende Verbindungen.

Urantetrafluorid UFl_4 entsteht bei Behandlung von U_3O_8 mit HFl als grüner Niederschlag neben einer gelben Lsg. von UO_2Fl_2. (Nach Hermann, J. **1861.** 360 = UFl_3). Auch aus UO_2 und HFl. Sehr schwer auszuwaschen, wird in dichterer Form durch Kochen obiger gelber Lsg. oder einer Lsg. von Ammoniumuranat in HFl mit $SnCl_2$ und HFl erhalten (Bolton). Grünes Pulver, unlösl. in H_2O und in

Säuren. Gibt mit NaOH gekocht Oxydul. In H geglüht entsteht HFl und ein rothbraunes Pulver (Fluorür?).

$UFl_4 + H_2O$? (bei 100° getrocknet) aus UCl_4 und wässeriger HFl; grüner Niederschlag (Bolton).

$UFl_4 . 2KFl$ aus UO_2Fl_2, 3KFl und Ameisensäure oder Oxalsäure unter dem Einfluss des Lichtes (nicht der Wärme allein) neben etwas durch Säure auszuziehendem UO_2; grünes Pulver, unlösl. in H_2O und verd. Säuren, schmilzt beim Glühen und gibt HFl, kryst. UO_2 und KFl (Bolton, J. **1866**. 212).

Uranylfluorid UO_2Fl_2. Smithells (l. c.) unterscheidet α**UO_2Fl_2** durch vorsichtiges Erhitzen von UFl_4 bei Luftzutritt als weisses, kryst., sehr hygroskopisches Sublimat, welches eine gelbe Lsg. liefert, und β**UO_2Fl_2**, durch Abdampfen der gelben Lsg. (s. o.) von U_3O_8 in HFl als hellgelbe Masse erhalten. Beide Körper geben beim Erhitzen an der Luft U_3O_8 und mit KFl dasselbe $UO_2Fl_2 . 3KFl$.

$UO_2Fl_2 . 3KFl$ aus Uranylnitrat und KFl oder aus $K_2U_2O_7$, HFl und KFl; citronengelber, kryst. Niederschlag. Tafeln (gemessen, v. Lang). Schmilzt beim Erhitzen zu rothbrauner Flüss., bei Luftzutritt entsteht dann Kaliumuranat. 100 Thle. H_2O von 21° lösen 21,5 Thle. Salz, siedendes H_2O löst viel mehr. Unlösl. in Alk. und Ae. (Bolton l. c.).

$2UO_2Fl_2 . 3KFl$, prismatisch, SG. 4,108 bei 20°.

$2UO_2Fl_2 . 5KFl$, hexagonale Tafeln, SG. 4,379 bei 20° (Baker, Soc. **35**. 760).

$UO_2Fl_2 + NaFl + 2H_2O$, Tafeln, llösl. in H_2O, zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

$UO_2Fl_2 + NaFl + 4H_2O$, grosse Tafeln (gemessen, v. Lang), dissociirt leicht (Bolton).

$UO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$, quadratisch (Baker l. c.), llösl. in H_2O, unlösl. in Alk., wlösl. in HFl. Gibt beim Glühen U_3O_8 (Bolton).

$2UO_2Fl_2 . 3BaFl_2 + 2H_2O$, citronengelber, voluminöser, bald kryst. werdender Niederschlag, auch in heissem H_2O sehr wlösl. (Bolton).

Nach Ditte (C. r. **91**. 115) erhält man durch Lösen von U_3O_8 in HFl, Abdampfen und Aufnehmen in H_2O: A. Lösliche Kryst. von $UFl_3 . 8HFl$, die beim Erhitzen im Tiegel UFl_3 resp. kryst. UO_2 geben. B. Grünes, unlösl. UO_2Fl_2 mit den von Bolton für UFl_4 angegebenen Eigenschaften. Das weisse, beim Erhitzen entstehende Sublimat ist nach ihm $UOFl_4$. Ferner erhielt er (C. r. **91**. 166) kryst. Doppelfluoride aus U_3O_8 und schmelzendem KFl etc., die aber nach Smithells (l. c.) kein Fl enthalten und wahrscheinlich Uranate sind.

Uran und Schwefel.

Uranmonosulfid US mit 88,20 U und 11,80 S. Man leitet H 30 bis 70 Stunden lang über rothglühendes U_2S_3 bis die H_2S-Entwickelung fast aufhört; schwarzes, amorphes Pulver, verhält sich ähnlich wie U_2S_3 (Alibegoff, A. **233**. 135).

Uransesquisulfid U_2S_3 mit 83,28 U und 16,72 S. Man leitet anhaltend völlig O-freien H_2S über mässig erh. UBr_3 bis kein HBr mehr

entweicht; grauschwarze Pseudomorphosen. Zersetzt sich an der Luft unter H_2S-Entwickelung, verbrennt beim Erwärmen. HCl wirkt kaum ein, HNO_3 aber unter Feuererscheinung (Alibegoff, A. **232**. 131).

Urandisulfid US_2 mit 78,89 U und 21,11 S entsteht durch Verbrennen von U in S-Dampf (Péligot, P. A. **54**. 122, auch Zimmermann). Man lässt H_2S bei Rothglut auf UCl_4 einwirken (Hermann, J. **1861**. 258). Dunkelbleigraues, fast schwarzes Pulver. Wenn bei Weissglut dargestellt oder nach Glühen mit Borax kryst. Oxydirt sich langsam an der Luft, rasch beim Erhitzen. Wlösl. in verd. HCl, leicht in konz. (Hermann).

Uranoxysulfid UOS_2 entsteht durch Glühen von U_3O_8, UO_2 oder Ammoniumuranat in CS_2-Dampf (nicht in CS_2-haltender CO_2!); dunkelbleigrau, fast schwarz. Oxydirt sich wenig an der Luft, verbrennt beim Erhitzen. Llösl. in konz. HCl (Hermann l. c., vergl. auch Rose, Gilb. **73**. 139).

Uranylsulfid $UO_2S + xH_2O$ entsteht aus Uranylsalz und Schwefelammonium als sehr zersetzlicher, brauner Niederschlag. Vergl. hierüber Remelé (P. A. **124**. 114) und die dort angeführten Arbeiten sowie Zimmermann (A. **204**. 204). Wird nur rein erhalten durch Fällung alkalischer Lsg. und Waschen mit Alk., enthält aber immer etwas NH_3. Durch Waschen mit H_2O entsteht Uranylhydroxyd. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 40 bis 50° in S und UO_2. Etwas lösl. in H_2O, auch in verd. Alk. Konz. HCl löst es zu Uranosalz und S. Oxydirt sich an der Luft. Schwefelammonium löst etwas mit brauner Farbe, aber (Zimmermann) nur dann, wenn $(NH_4)_2CO_3$ zugegen. Lässt man es mit Schwefelammonium stehen, so bildet sich ein schwarzer, amorpher oder ein rother Körper (Uranroth). Ersterer ist nach Zimmermann annähernd U_7O_{20} und entsteht nur bei Abwesenheit von $(NH_4)_2S_2O_3$. Verhalten zu SO_2 vergl. Remelé und Berthier (A. ch. **50**. 369).

Uranroth $NH_4—O—UO_2—SNH_4$ (?) entsteht beim Stehen von UO_2S mit Schwefelammonium und Luftzutritt resp. Gegenwart von $(NH_4)_2S_2O_3$; amorph, blutroth (durch Gegenwart von S manchmal scheinbar kryst.). Wird durch H_2O zersetzt unter Bildung von $HO—UO_2—SH$ und theilweiser Abspaltung von H_2S, Säuren zersetzen sofort unter Entwickelung von H_2S. Aus mit H_2O zersetztem Uranroth wird durch NH_3 oder andere Basen wieder ein Uranroth regenerirt. Durch Kochen mit KOH oder $Ba(OH)_2$ ensteht direkt ein Kalium- oder Baryumuranroth (vergl. auch Patera, J. pr. **51**. 122; Remelé, P. A. **124**. 158; Hermann, J. **1861**. 14; Zimmermann, A. **204**. 204). Ueber Verhalten von UO_2NO_3 zu K_2S, KHS, BaS und über $UO_2S.6BaS + aq.$, vergl. Remelé (l. c.).

Basisches Uranosulfit $U(OH)_2.SO_3 + H_2O$ aus UCl_4 und Na_2SO_3; graugrünes Pulver, wlösl. in H_2O, llösl. in Säuren (Rammelsberg, Röhrig, J. pr. [2] **37**. 239).

Uranylsulfit $UO_2SO_3 + 4H_2O$ (nach Muspratt, A. 50. 259 mit $3H_2O$) aus $UO_3.H_2O$ (Girard, C. r. **34**. 22) oder Uranacetat (Röhrig l. c.) und wässeriger SO_2 durch Verdunsten; gelbes Pulver oder Prismen, lösl. in wässeriger oder alkoholischer SO_2, beim Kochen wieder ausfallend. Die Lsg. wird durch Na_2SO_3 flockig gefällt.

$KO.UO_2.SO_3H$. Man leitet SO_2 zu in H_2O suspendirtem Uranihydrat und versetzt die klare Lsg. mit saurer Lsg. von Kaliumsulfit; gelber, pulveriger Niederschlag (Scheller, A. **144**. 240).

$NaO.UO_2.SO_3H$ fällt nur aus konz. Lsg., leichter beim Erwärmen.

$NH_4O.UO_2.SO_3H$ wie die K-Verbindungen.

Uranosulfat $U(SO_4)_2 + 4H_2O$ mit 47,56 U, 38,14 SO_4 und 14,30 H_2O. Man löst U_3O_8 in heisser H_2SO_4 und verdunstet die wässerige Lsg. im Vakuum oder setzt besser die mit Alk. versetzte Lsg. dem Sonnenlichte aus, wodurch das gleichzeitig vorhandene Uranylsulfat reduzirt wird und sich direkt Uranosulfat abscheidet. Tiefgrüne Kryst., luftbeständig, beim Erhitzen entweicht H_2SO_4 und es bleibt Uranylsulfat zurück. Beim Glühen in H entsteht reines UO_2. Durch H_2O erfolgt Bildung von basischem Salz, an der Luft erfolgt Oxydation. Wlösl. in konz. Säuren (Ebelmen). Ueber Isomorphie von Uranosulfat mit Thorsulfat siehe Hillebrand und Melville (Ch. C. **1892**. I. 554).

$U(SO_4)_2 + 8H_2O$ aus stark schwefelsaurer Lsg.; grüne Säulen, gemessen (Rammelsberg, de la Provostaye, A. ch. [3] 5. 48).

Basisches Salz $UOSO_4 + 2H_2O$ entsteht durch Kochen von $U(SO_4)_2$ mit viel H_2O (Péligot) oder durch Zusatz von wenig NH_3 (Rammelsberg). Auch durch Kochen von mit H_2SO_4 behandeltem U_3O_8 mit viel H_2O oder Belichtung einer Lsg. von UO_2SO_4 in schwachem Alk. Hellgrünes Pulver, wird durch Kochen mit H_2O schwarz, indem es (U-freie) H_2SO_4 abgibt (Ebelmen).

$K_2SO_4.U(SO_4)_2 + H_2O$, Krystallrinden, wlösl. in H_2O (Rammelsberg).

$2(NH_4)_2SO_4 + U(SO_4)_2$, dunkelgrüne Nädelchen, llösl. in H_2O. Gibt beim Kochen ein basisches Salz.

Uranylsulfat UO_2SO_4 entsteht durch Erhitzen des H_2O-haltigen Salzes auf 300° beim Abdampfen der schwefelsauren Lsg. desselben, in gelben Kryst. (Schultz-Sellack, B. 4. 13).

$UO_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ ($3H_2O$ Péligot, A. ch. [3] **12**. 549) mit 66,78 UO_3, 18,59 SO_4 und 14,63 H_2O. Man löst U_3O_8 in H_2SO_4, oxydirt mit HNO_3 oder behandelt Nitrat mit H_2SO_4, raucht ab, löst in H_2O und lässt die syrupdicke Lsg. kryst. (Arfvedson, Ebelmen, A. **43**. 307?). Citronengelbe Säulen (Aussehen unter dem Mikroskope, vergl. Reinsch, B. **14**. 2331), verwittert langsam, wird bei 300° H_2O-frei. Im H geglüht bleibt reines UO_2. Lösl. in 0,6 Thln. kaltem und in 0,45 Thln. kochendem H_2O; in 25 Thln. kaltem und in 20 Thln. kochendem Alk. (Buchholz), in 0,47 Thln. H_2O von 21° und in 0,28 Thln. kochendem H_2O Ebelmen). Die mit Alk. versetzte Lsg. gibt im Lichte Uranosalz. Die Lsg. röthet Lackmus (Lecanu). Durch $BaCO_3$ können der Lsg. zwei Drittel der SO_4 entzogen werden, ohne dass sich selbst beim Kochen ein schwerlösl., basisches Salz abscheidet (Ordway, Sill. Am. J. [2] **26**. 208).

Basische Salze. **$4UO_3.SO_3.7H_2O$** durch Erhitzen einer 15%igen Lsg. von UO_2SO_4 in H_2O auf 250°; grüngelbe, mikrokryst. Krusten.

$3UO_3.SO_3.2H_2O$, ebenso aus 3%iger Lsg.; citronengelbes, mikrokryst. Pulver (Athanasesco, C. r. **103**. 272).

Saures Salz. $UO_2SO_4 + H_2SO_4$ entsteht durch Auflösen von UO_2SO_4 in nicht ganz konz. H_2SO_4 und Abdampfen bei etwa 200°; grosse, grün-

gelbe, fluorescirende Kryst., sehr lösl. in H_2O (Schultz-Sellack, B. 4. 13).

Uranylpyrosulfat (?) $UO_2S_2O_7$. Man löst UO_2SO_4 in H_2SO_4, versetzt mit SO_3 und lässt einige Zeit stehen; gelbe Kryställchen, äusserst hygroskopisch, zischt mit H_2O (Schultz-Sellack). Ein gleich zusammengesetztes Salz $UO(SO_4)_2$ und ein Salz $U(SO_4)_3$ wurden von Berzelius (Berz. J. **22**. 122) durch Krystallisation von UO_2SO_4 aus schwachsaurer Lsg. oder heisser H_2SO_4 dargestellt. Vergl. dagegen Péligot (A. ch. [3] **12**. 549) und Drenkmann (J. **1861**. 256).

$K_2SO_4 + UO_2SO_4 + 2H_2O$ entsteht aus den gemischten Salzen; Krystallkörner oder -warzen, bei 120° H_2O-frei, schmilzt bei Glühhitze ohne Zersetzung. 100 Thle. H_2O lösen 11 Thle. Salz bei 12° und 196 Thle. bei 100° (Ebelmen, A. **43**. 307; Berzelius erhielt dreierlei Salze, deren Darstellung Ebelmen nicht gelang).

$(NH_4UO_2)_2(SO_4)_3$ entsteht durch Erhitzen des folgenden, besitzt ein von jenem verschiedenes Absorptions- und Fluorescenzspectrum (Morton, Bolton, J. **1873**. 159).

$(NH_4)_2UO_2(SO_4)_2 + 2H_2O$ entsteht aus gemischten Lsgn., doch scheinen nach Péligot mehrere Doppelsalze zu existiren; Krystallwarzen, gemessen (de la Provostaye, A. ch. [3] **5**. 51), isomorph (?) mit Magnesiumnatriumsulfat und Mangannatriumsulfat (Rammelsberg, B. **5**. 1005), llösl. in H_2O.

Basische Uranodithionate fallen aus einer Lsg. von UCl_4 durch $Na_2S_2O_6$ als graue bis graugrüne Niederschläge; Krüss (A. **246**. 179), fand $8UO_2.S_2O_5.21H_2O$, $7UO_2.S_2O_5.8H_2O$ und $6UO_2.S_2O_5.10H_2O$.

Uran und Stickstoff.

Stickstoffuran U_3N_4 entsteht durch Erhitzen von UCl_4 in NH_3 und längeres Glühen des Produktes (von Rammelsberg, P. A. **55**. 318 für UCl_3 angesehen) mit NH_4Cl im NH_3-Strom; grauer oder schwarzer Körper (Uhrlaub, Verbindungen einiger Metalle mit N. Göttingen 1859). Das nach Wöhler (A. **41**. 345) durch Auflösen von Ammoniumuranat in HCl, Versetzen mit NH_4Cl und NaCl, Abdampfen und Glühen erhaltene UO_2 ist N-haltend ($U_9N_4O_{18}$ (?) vergl. Uhrlaub l. c.). Ueber den N-Gehalt des Uranins vergl. oben.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ mit 57,10 UO_3, 21,46 N_2O_5 und 21,45 H_2O, entsteht durch Auflösen eines Uranoxyds in HNO_3, Abdampfen und Kryst. aus H_2O. Citronengelbe Säulen oder Tafeln, gemessen (de la Provostaye, A. ch. [3] **5**. 48; Rammelsberg, Neue Forsch. **58**; Schabus, Bestimmungen **40**). SG. 2,807 (Bädeker 1860), verwittert oder zerfliesslich, verliert im Vakuum $3H_2O$, schmilzt bei 59,5° im Krystallwasser, welches bei 118° unter Kochen fortgeht (Ordway, Sill. [2] **27**. 14), bei weiterem Erhitzen entsteht zunächst ein basisches Salz, welches durch H_2O in Hydrat und ein weniger basisches Salz zerlegt wird (Berzelius), schliesslich U_3O_8. Löst sich in 0,5 Thln. kaltem H_2O mit grüngelber Farbe, in 0,3 Alk., llösl. in Ae. (Buchholz). Uranylnitratlsgn. zeigen das gewöhnliche Absorptionsspectrum der Uranylsalze (s. S. 686), in der Wärme ohne

sonstige Aenderung intensiver als in der Kälte; festes Salz zeigt mehr Streifen als die Lsg. Bildet mit Alkalinitraten Doppelsalze (Mendelejeff, A. **168**. 61). Die Lsg. in H_2O reagirt sauer. Die Lsg. in Alk. zersetzt sich bei 38° unter spontanem Aufkochen und Oxydation des Alk. (Buchholz, Malagutti, A. ch. [3] **9**. 463). Die Lsg. in Ae. zersetzt sich vorzüglich im violetten Licht unter Bildung von Uranoverbindungen (Casteing, Théses prés. à la fac. des sc. Paris. No. 390. 1877). Durch Zusatz von NH_3 kann über die Hälfte des NO_3 neutralisirt werden ohne dass Fällung eintritt (Ordway, Sill. [2] **26**. 208).

$UO_2(NO_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ erhielt Schultz-Sellack (Z. **1870**. 646) aus sehr stark HNO_3-haltender Lsg. als fluorescirende Nadeln. Schmilzt bei 120°, zerfällt an der Luft unter Aufnahme von H_2O zu Pulver.

Uranyldiammoniumdichlorid $UO_2.2NH_3.Cl_2$ + Ae. entsteht als gelber Niederschlag durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lsg. von UO_2Cl_2 + 2 Ae. Bei anhaltendem Trocknen im Vakuum bleibt reines, pulveriges $UO_2.2NH_3.Cl_2$ zurück. Letzteres verliert beim Glühen alles Cl und allen N, mit H_2O gibt es $(NH_4)_2U_2O_7 + UO_2Cl_2 + 4NH_4Cl$ neben (und namentlich in der Wärme) $UO_2(OH)_2 + 2NH_4Cl$.

Uranyltriammoniumdichlorid $UO_2.3NH_3.Cl_2$ ensteht aus festem $UO_2.2NH_3.Cl_2$ oder festem $UO_2.Cl_2$ + Ae. und NH_3, in letzterem Falle wohl **Tetrammoniumchlorid** enthaltend; orangeroth, gibt bei gelinder Wärme NH_3 ab (Regelsberger, A. **227**. 119).

Uran und Phosphor.

Uranylhypophosphit $UO_2(PH_2O_2)_2 + H_2O$ entsteht durch Digestion von Ammoniumuranat mit unterphosphoriger Säure; kleine, gelbe Kryställchen, wird bei 200° H_2O-frei und zersetzt sich bei hoher T. explosionsartig unter H-Entwickelung, einen nach UP_2O_6 zusammengesetzten Rückstand hinterlassend, wlösl. in H_2O, llösl. in Säuren (Rammelsberg, A. B. **1872**. 447).

Uranylphosphit $(UO_2)_3H_2(PHO_2)_4 + 12H_2O$, amorph (Rammelsberg, P. A. **132**. 500).

Uranophosphate. Aus Uranosalz und Natriumphosphaten erhielt Casteing (Bl. [2] **34**. 20) als grüne Niederschläge:

Uranoorthophosphat $UOHPO_4 + H_2O$ (Arendt und Knop, Ch. C. **1857**. 180, fanden schwankende Zusammensetzung der aus UCl_4 und H_3PO_4 entstehenden Fällung; Rammelsberg, P. A. **59**. 1 fand $UO_2.P_2O_5.3H_2O$).

Uranopyrophosphat $(UO)_2.P_2O_7 + 3H_2O$.

Uranometaphosphat $UO(PO_3)_2 + 3H_2O$ bei Ueberschuss von $NaPO_3$ und $(UO)_3(P_2O_5)_2 + 3H_2O$ bei Ueberschuss von U-Salz.

Uranylorthophosphate. $(UO_2)_5H_2(PO_4)_4 + xH_2O$ entsteht aus $UO_2(NO_3)_2$ (HNO_3 enthaltend?) und Na_3PO_4; hellgelber, pulveriger Niederschlag, unlösl. in Essigsäure (Werther, J. pr. **43**. 322).

$UO_2HPO_4 + 4(4\frac{1}{2}, 3, 1\frac{1}{2})H_2O$ aus Uranylsalzen und H_3PO_4 oder Phosphaten. Letztere werden in essigsaurer Lsg. durch Uranylsalze vollständig gefällt, die Reaktion wird zur Titration von H_3PO_4 benutzt.

Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen geht NH_3 in den Niederschlag (Leconte, J. pr. **49**. 380; Pincus, J. pr. **76**. 104; Arendt und Knop, Ch. C. **1856**. 768, 803; **1857**. 177 und viele andere). Weissgelbe, mikroskopische Fällung, sehr unlösl. in H_2O, in Essigsäure (löst $^1/_{67000}$), in Ammoniumacetat (löst $^1/_{50000}$), noch weniger in einem Gemisch beider (löst $^1/_{300000}$) (Kitschin, Ch. N. **27**. 199). Gibt beim Erhitzen mit K_2SO_4, je nach der T., KUO_2PO_4, K_2UO_4 oder ein Gemisch von diesem mit Oxyd (Grandeau, A. ch. [6] **8**. 223). Hält (aus H_3PO_4 und Uranylacetat) 4 Mol. H_2O und verliert $1 H_2O$ schon bei 60° (Werther, J. pr. **43**. 322; Deville, A. ch. [3] **61**. 446). Gmelin-Kraut (II. 2. 392) berechnet Werther's Analyse zu $4^1/_2$ H_2O, auch Heintz fand in einem aus Uranylphosphatsalpeter (siehe nachfolgende Verbindung) erhaltenen Präparate $4^1/_2$ H_2O; durch Fällung von $UO_2(NO_3)_2$ mit Na_2HPO_4 erhielt Werther ein Salz mit $3 H_2O$ und durch Digestion von UO_3 mit H_3PO_4 und Auswaschen mit H_2O ein (amorphes) Salz mit $1^1/_2 H_2O$. Beim Glühen bleibt $(UO_2)_2P_2O_7$ zurück. Fluorescirt nicht, durch Anrühren des feuchten Niederschlages mit verd. H_2SO_4 oder H_3PO_4, Zusatz von Na_2HPO_4 oder Borax, mehrtägiges Stehen und Waschen mit konz. Boraxlsg. wird nach Stocker (J. **1863**. 106) ein zum Studium der Fluorescenzerscheinungen passendes Präparat gewonnen.

$UO_2HPO_4 + HNO_3 + 7 H_2O$ entsteht aus einer Lsg. von UO_2HPO_4 in HNO_3 beim Stehen; gelber mikrokryst. Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen in der Mutterlauge löst. Schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von H_2O und HNO_3. Llösl. in H_2O, doch zersetzt dasselbe unter Bildung von $UO_2HPO_4 . 4^1/_2 H_2O$ (Heintz, A. **151**. 216).

$UO_2(H_2PO_4)_2 + 3 H_2O$ durch Kochen von $UO_3 . H_2O$ mit H_3PO_4 und Verdunsten des gelösten Antheiles über H_2SO_4; citronengelbe Krusten, nach anhaltendem Trocknen bei 160° H_2O-frei, schmilzt bei Glühhitze. Gibt mit H_2O ein basisches Salz (Werther l. c.).

Doppelsalze von Uranylorthophosphaten. **$K . UO_2 . PO_4$** entsteht durch Schmelzen von UO_3 mit Kaliumphosphat; doppeltbrechende Kryställchen (Ouvrard, C. r. **110**. 1335). Auch durch Schmelzen von UO_2HPO_4 mit K_2SO_4 (Grandeau, A. ch. [6] **8**. 223.

$K_4 . UO_2 . (PO_4)_2$ entsteht durch Schmelzen von UO_3 mit K_3PO_4; gelbe Prismen (Ouvrard l. c.).

$Na_2(UO_2)_5(PO_4)_4 + 3 H_2O$ aus UO_2 $(NO_3)_2$ und Ueberschuss an Na_3PO_4; dunkelgelbe Fällung. Essigsäure extrahirt Natriumuranat. Fast ganz in grösserem Ueberschuss von Na_3PO_4 lösl. (Werther l. c.).

$Na . UO_2 . PO_4$ entsteht durch völliges Sättigen von geschmolzenem $Na_4P_2O_7$ mit UO_2; dendritische Kryst. (Ouvrard).

$NH_4 . UO_2 . PO_4 + x H_2O$ durch Fällung (Arendt und Knop, s. o.).

$Ca . UO_2 . H_2(PO_4)_2 + 3$ und $4 H_2O$ aus konz. Lsgn. von $UO_2(NO_3)_2$ und saurem Calciumphosphat bei 60°, bezw. 250°; citronengelbe Kryst. (Debray, A. ch. [3] **61**. 419).

$Ca . (UO_2 . PO_4)_2 + 10 (8) H_2O$ findet sich als Uranit, Autunit.

$Ba . (UO_2 . PO_4)_2 + 8 H_2O$ findet sich als Uranocircit.

$Cu . (UO_2 . PO_4)_2 + 8 H_2O$ findet sich als Torbernit, Chalkolith, entsteht aus saurem Calciumphosphat und $UO_2(NO_3)_2$ bei 50 bis 60° in blaugrünen Blättchen (Debray l. c.).

Uranylpyrophosphate. **$(UO_2)_2P_2O_7$** mit 80,19 UO_3 und 19,81 P_2O_5 entsteht beim Glühen von UO_2HPO_4, auch von NH_3 haltendem (Knop

und Arendt l. c.), erst rein, wenn wiederholt mit HNO_3 befeuchtet und geglüht (Kitschin, Ch. N. **27.** 199).

$(UO_2)_2P_2O_7 + 5H_2O$ ($4H_2O$) aus $UO_2(NO_3)_2$ und $Na_4P_2O_7$; gelber, allmählich kryst. werdender Niederschlag, unlösl. in H_2O, Alk., Ae., lösl. in HNO_3, in $Na_4P_2O_7$, aber nicht in Na_2HPO_4 (Girard, C. r. **34.** 22). Enthält nach Casteing (Bl. [2] **34.** 20) nur $4H_2O$.

Kaliumuranylpyrophosphat $K_2UO_2P_2O_7$ durch Schmelzen von UO_3 mit KPO_3 in kleinen, trichroïtischen doppeltbrechenden Prismen, etwas grösser bei Zusatz von KCl. SG. 4,2 bei 20° (Ouvrard (l. c.).

Natriumuranylpyrophosphat $Na_2UO_2P_2O_7$, analog dem vorigen; schwefelgelbe Prismen.

Uranylmetaphosphate. **$UO_2(PO_3)_2$** entsteht durch Oxydation und Glühen des Hypophosphits (Rammelsberg l. c.), auch durch Fällung aus heissen Lsgn. von Na_2HPO_4 und UO_2-Acetat. Ein Zehntel normale Lsgn. geben eine Fällung von $4UO_3.3P_2O_5$, während $UO_3.2P_2O_5$ in Lsg. bleibt (Casteing).

$UO_3.2P_2O_5$ durch Auflösen von Sulfat in geschmolzener HPO_3 und Erhitzen; grüne Täfelchen, SG. 3,818. Kann $UO_2P_4O_{11}$ geschrieben werden (Johnson, B. **20.** 978), wahrscheinlicher ist $UO(PO_3)_4$.

Uran und Arsen.

Uranoarsenit $UO_2.As_2O_5.4H_2O$ (?), grüne Fällung (Rammelsberg, P. A. **59.** 26).

Uranylarseniat $UO_2.HAsO_4 + 4H_2O$, gelbe Fällung, bei 120° H_2O-frei (Werther, J. pr. **43.** 321).

$UO_2H_2AsO_4 + 3H_2O$ durch Verdunsten von H_3AsO_4 mit Uranylacetat oder -nitrat; kleine, gelbe Kryställchen, unlösl. in Essigsäure, wird durch H_2O zersetzt. $3H_2O$ entweichen bei 150° (Werther l. c.).

Doppelsalze: $UO_2Na_2AsO_4 + 2\,{}^1\!/_3H_2O$ aus Na_3AsO_4 und $UO_2(NO_3)_2$; blassgelbe Fällung (Werther l. c.).

$Ca(UO_2.AsO_4)_2 + 8H_2O$ findet sich als Uranospinit.

$Cu(UO_2AsO_4)_2 + 8H_2O$ findet sich als Zeunerit, entsteht durch Digestion von $UO_2HAsO_4 + 4H_2O$ mit basischem Kupferacetat (Werther, J. pr. **44.** 127).

Uranylsulfarseniate sind schmutziggelbe Fällungen (Berzelius).

Uran und Kohlenstoff.

Uranylkaliumkarbonat $UO_2CO_3.2K_2CO_3$ aus Uranylsalzen und überschüssigem K_2CO_3 (Chevreuil). Man löst Kaliumuranat in $KHCO_3$ (K_2CO_3 löst nicht). Zeisiggelbe Krystallrinden, zerfällt bei 300° nach $2UO_2K_4(CO_3)_3 = K_2U_2O_7 + 3K_2CO_3 + 4CO_2$. H_2O löst 7,4% Salz bei 15°, bei hoher T. etwas mehr, beim Kochen, wenn kein Ueberschuss von K_2CO_3 zugegen, unter Zersetzung. Unlösl. in Alk. Die verd. Lsg. scheidet beim Stehen, die konz. beim Kochen Kaliumuranat ab, das auch durch wenig Säure oder durch KOH ausgefällt wird (Ebelmen, A. **43.** 300).

Uranylnatriumkarbonat $UO_2CO_3.2Na_2CO_3$, gelbe Krystallrinden. Eine bei 15° ges. Lsg. hat SG. 1,161 (Anthon, D. **156**. 207, 288; vergl. auch Ebelmen l. c. und Jeni, Ch. C. **1871**. 220).

Uranylammoniumkarbonat $UO_2CO_3.2(NH_4)_2CO_3$ entsteht durch Lösen von Ammoniumuranat in konz. Lsg. von Ammoniumkarbonat und Kryst., durch Erkalten oder Verdunsten (Berzelius, Péligot); citronengelbe, durchsichtige Säulen (gemessen, de la Provostaye, A. ch. [3] 5. 49; Keferstein, P. A. **99**. 275). SG. 2,773 (Hasemann). Gibt beim Stehen spurenweise NH_3 ab, doch hält es sich in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat. Bei 100° dissociirt es rasch, bei 300° bleibt reines UO_3 zurück. Bei Luftabschluss rasch erh. entsteht schwarzes, pyrophorisches UO_2. Lösl. in 20 Thln. H_2O von 15°, reichlicher in Ammoniumkarbonat haltigem. Die Lsgn. lassen beim Kochen NH_3-haltendes $UO_3.2H_2O$ fallen (Ebelmen, A. **43**. 303; vergl. auch Delfes, P. A. **55**. 229 und Burcker, J. Pharm. [4] **27**. 347).

[**Urancyanid**], der aus Uranylsalzen durch KCN ausfallende Niederschlag ist CN-frei, enthält aber K (vergl. Pinner, De Uranylio cyan. et rhodan. Berlin 1867 und Sendtner, Verb. des U., Erlangen 1877).

Uranferrocyanide. Es wurden folgende durch Fällung erhaltene Verbindungen beschrieben:

$\mathbf{U_2Fe(CN)_6 + 10H_2O}$ und

$\mathbf{U_2K_2Fe(CN)_6 + 6H_2O}$ (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 444).

$\mathbf{(UO_2)_3K_2(Fe[CN]_6)_2} + 6\,(?)\,\mathbf{H_2O}$, bräunliches Pulver.

$\mathbf{(UO_2)_5K_6(Fe[CN]_6)_4} + 12\,(?)\,\mathbf{H_2O}$ (Atterberg, Bl. [2] **24**. 355).

Uranrhodanid in H_2O lösl. Kryst. (Zimmermann, A. **199**. 2).

Uran und Kalium.

Kaliumuranate. $\mathbf{K_2O.6UO_3 + 6H_2O}$ entsteht durch Schmelzen von Uranylsulfat (H_2SO_4-haltend) mit KCl; gelbes mikrokryst. Pulver, bei 300 bis 400° H_2O-frei (Drenkmann, J. **1861**. 255).

Kaliumdiuranat $K_2U_2O_7$ entsteht durch Schmelzen von UO_3 mit K_2CO_3 und Extraktion mit H_2O oder beim Glühen von Kaliumuranylkarbonat oder Uranylkaliumacetat; gelbes oder ziegelrothes Pulver (Berzelius). Durch Fällung von Uranylsalzen mit überschüssiger KOH, H_2O-haltig ($6H_2O$ Stolba, $3H_2O$, wenn bei 100° getrocknet, Patera, J. pr. **51**. 125).

Kaliumuranat K_2UO_4. Man verwandelt 6 g U_3O_8 durch HNO_3 und HCl in Chlorid, mischt mit 4KCl und $16NH_4Cl$, dampft ab und glüht unter Umrühren zuletzt sehr heftig, bis die Schmelze orangegelb wird, und extrahirt mit kaltem H_2O (Zimmermann, A. **213**. 290). Entsteht auch nach der für Na_2UO_4 angegebenen Methode, aber weniger leicht als dieses (Ditte, C. r. **95**. 988), und durch starkes Erhitzen von UO_2HPO_4 mit K_2SO_4 (Grandeau, A. ch. [6] 8. 223). Rhombische Täfelchen, orangegelb, wird durch Erwärmen dunkler, unlösl. auch in heissem H_2O, llösl. in Säuren (Zimmermann l. c.).

Kaliumperuranat $K_4UO_8 + 10H_2O$ entsteht aus $K_2U_2O_7$ mit KOH und 3 Mol. H_2O_2 durch Ausfällen mit Alk.; gelber oder orangegelber Niederschlag, noch zersetzlicher als Natriumperuranat (s. d.).

Uran und Natrium.

Natriumuranate. $\mathbf{Na_2U_3O_{10}}$ entsteht durch Schmelzen von UO_2SO_4 mit NaCl und Auskochen mit H_2O; musivgoldähnliche Blättchen, SG. 6,912, hygroskopisch, unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren (Drenkmann).

Natriumdiuranat, Urangelb $Na_2U_2O_7 + 6H_2O$ (Patera, A. W. **11**. 842; in einem durch ungenügende Menge NaOH gefälltem fand Stolba, Fr. 3. 74, $Na_2O.5UO_3.12H_2O$) entsteht durch Fällung von Uranylsalzen mit NaOH (vergl. bei Gewinnung von U-Verbindungen). H_2O-freies kryst. als Zwischenprodukt bei Darstellung von Na_2UO_4 neben einer U-ärmeren Verbindung (Ditte). Lichtgelbes (bei ungenügend NaOH) oder pommeranzengelbes (bei Ueberschuss von NaOH) Pulver, verliert fast alles H_2O über H_2SO_4.

Natriumuranat Na_2UO_4 analog dem K_2UO_4 (Zimmermann l. c.). Man schmilzt U_3O_8 mit NaCl und Na_2CO_3 oder mit NaCl unter allmählichem Zusatz von $NaClO_3$. Schmilzt man U_3O_8 mit NaCl in einem nur am Boden stark erh. Platintiegel, so lagert sich dort UO_2 ab, während die an der Oberfläche sich abscheidende Salzkruste kryst. Uranat enthält (Ditte, C. r. **95**. 988).

Natriumperuranat (?) $Na_4UO_8 + 8H_2O$ aus Uranhydroxyd oder $UO_4.2H_2O$, H_2O_2 und Ueberschuss an NaOH. Kryst. nach einigem Stehen, eventuell nach Zusatz von Alk. in goldglänzenden Nädelchen oder Blättchen, verwittert an der Luft, verliert dabei O und absorbirt CO_2, llösl. in H_2O, wlösl. in Alk. Die Lsg. gibt Niederschläge mit Metallsalzen. Entwickelt 3O mit $KMnO_4$, NaClO, auch bei Kochen mit H_2O erfolgt schon theilweise Zersetzung (Fairley, Soc. [2] **31**. 1, 227).

Uranylnatriumperuranat $UO_2Na_2.UO_8$ entsteht wie die vorhergehende Verbindung bei Anwendung von weniger NaOH, wird durch Alk. als erst allmählich kryst. werdendes, rothes Oel abgeschieden.

Uran und Lithium.

Lithiumuranat Li_2UO_4 wie K_2UO_4, wird aber durch heisses H_2O zersetzt (Zimmermann l. c.).

Uran und Ammonium.

Ammoniumuranat mit ca. 90% UO_3 (Péligot), entsteht wohl im unreinen Zustande aus Uranylsalzen und NH_3. Gelbes Pulver verliert erst über 100° H_2O und NH_3 (Arfvedson), sehr wlösl. in H_2O (Berzelius), unlösl. in NH_3 (Arfvedson). Mit H_2O gekocht. entweicht kein NH_3. Lösl. in Ammoniumkarbonat. Mit NH_4Cl geglüht, verflüchtigt sich etwas U (? Stolba, Fr. 3. 74).

Ammoniumuranylperuranat (?) $(NH_4)_2UO_2.UO_8 + 8H_2O$ entsteht durch Mischen von $UO(NO_3)_2$, NH_3, Wasserstoffsuperoxyd und Alk.;

orangegelber Niederschlag, llösl. in H_2O, gibt mit KOH Uranhydroxyd und eine Lsg. von Kaliumperuranat. Es ist unter den Peruranaten relativ am beständigsten (Fairley l. c.).

Uran und Calcium.

Calciumdiuranat CaU_2O_7. Man behandelt das durch Glühen von U_3O_8 mit $Ca(ClO_3)_2$ erhaltene, amorphe Salz mit geschmolzenem $CaCl_2$; gelbgrüne Blättchen (Ditte).

$CaUO_4$ aus U_3O_8 und $CaCl_2$ (vergl. bei Na_2UO_4 Ditte).

Uran und Strontium.

Strontiumuranate SrU_2O_7 und $SrUO_4$ (Ditte).

Uran und Baryum.

Baryumdiuranat BaU_2O_7 entsteht durch Fällung von Uranylacetat oder -nitrat mit Barytwasser (Berzelius), auch durch Glühen von Uranylbaryumacetat (Wertheim, J. pr. [1] 29. 207); gelbroth, hinterlässt beim Glühen in H einen pyrophorischen Rückstand (Berzelius).

$BaUO_4$ (auch BaU_2O_7) Ditte.

Uran und Blei.

Vergl. bei Vorkommen: Uranpecherz.

Bleiuranat PbU_2O_7 entsteht durch Digestion von Uranylacetat mit frisch gefälltem $PbCO_3$ (Wertheim, J. pr. [1] 29. 207), durch gemeinsame Fällung von Uran- und Bleinitrat mit NH_3 (Arfvedson, P. A. 1. 258), aus Bleiessig und $UO_2(NO_3)_2$ (Persoz, A. ch. 56. 335). Gelbroth, beim Glühen braun, im Porzellanofen strohgelb. Gibt in H geglüht ein pyrophorisches Gemenge von Pb und UO_2. Lösl. in Essigsäure, nach dem Glühen aber nur schwierig.

$3PbO.2UO_3$ (Ditte, Bl. [2] 42. 169).

Uran und Kupfer.

Kupferdiuranat CuU_2O_7 entsteht durch Schmelzen von $Cu(UO_2.PO_4)_2.8HO_2$ (s. S. 695) mit Na_2CO_3 und Ausziehen mit H_2O; kryst. aventurinartig (Debray, A. ch. [3] 61. 451).

Uran und Silber.

Silberdiuranat $Ag_2U_2O_7$ entsteht durch Eintragen von amorphem (nicht von kryst.) K_2UO_4 in schmelzendes $AgNO_3$ und Ausziehen mit Eis-

wasser (Alibegoff, A. 232. 129). Aus Uranyl- und Silbernitrat wird durch NH_3 ein 24,6 bis 27,9% Ag_2O enthaltender Niederschlag gefällt (Rammelsberg, P. A. 59. 10). Entsteht auch durch Glühen von Uranylsilberacetat (Wertheim, J. pr. 29. 221). Amorph, gelbroth, wird durch heisses H_2O etwas zersetzt, llösl. in Säuren (Alibegoff, A. 232. 129).

Uran und Eisen.

Aus Fe und U-Salz wird durch NH_3 ein Niederschlag erhalten, der in H geglüht pyrophorischen Rückstand hinterlässt (Arfvedson).

Uran und Chrom.

Uranochromat (?) (Rammelsberg).

Uranylchromate. $UO_2CrO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Man sättigt eine schwach erw. konz. Lsg. von CrO_3 mit $UO_3.H_2O$, filtr., engt auf dem Wasserbade ein und kryst. aus kochendem H_2O; gelbe, seideglänzende Nadeln, verwittert, wird bei 200° H_2O-frei, llösl. in H_2O. Die Lsg. gibt Niederschläge mit Ag, Pb, Hg_2O und Bi-Salzen (Formànek, A. 257. 108; vergl. Berzelius, Wiesner, J. 1882. 332; John, Gmelin-Kraut. 1875. II. 2. 427).

$K_2CrO_4 + 2UO_2CrO_4 + 6H_2O$ aus $UO_2(NO_3)_2$ und $K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 und $K_2U_2O_7$, gelbe Säulen (gemessen), dissociirt mit kochendem H_2O.

$Na_2CrO_4 + 2UO_2CrO_4 + 10H_2O$ aus CrO_3 und $Na_2U_2O_7$, kleine, gelbe Kryställchen.

$(NH_4)_2CrO_4 + 2UO_2CrO_4 + 6H_2O$ aus CrO_3 und Ammoniumuranat; Tafeln, isomorph mit dem K-Salz. Manchmal kryst. ein Salz mit $3H_2O$.

$2Ag_2CrO_4 + UO_2CrO_4 + xH_2O$ aus UO_2CrO_4 und $AgNO_3$; Niederschlag, sehr lichtempfindlich (Formànek l. c.).

Uran und Molybdän.

Urano- und Uranylsalze werden durch Ammoniummolybdat gefällt.

Uran und Wolfram.

Uranowolframat $UO_2.3WO_3.6H_2O$, bräunliche Fällung (Rammelsberg).

Uranylwolframate. $UO_3.WO_3.2H_2O$ und

$UO_3.3WO_3.5H_2O$ Lefort (vergl. S. 639).

Haitinger.

Vanadium.

Vanadin.

V; AG. 51,1; MG. 102,2; W 3 und 5.

Geschichtliches. Von Sefström 1830 in dem aus Taberger Erzen gewonnenen Fe entdeckt (Sefström, P. A. **21.** 43; Schw. **62.** 316; Berzelius, P. A. **22.** 1; Johnston, Schw. **63.** 419; **64.** 88; Cudnowicz, P. A. **120.** 17; J. **1863.** 221; Roscoe, Phil. Trans. **158.** [1] 1; **159.** [2] 689; **160.** [2] 317; A. Suppl. **6.** 77; **7.** 70; **8.** 95; Gerland, B. **9.** 872; **10.** 2101; **11.** 98; J. pr. **76.** 156; v. Hauer, A. W. **21.** 333; **39.** 448; Gilb. **71.** 7; Rammelsberg, A. B. **1880.** 787). Del Rio fand es 1801 im Bleierz von Zimapan, nannte es Erythronium und hielt es für unreines Chrom; Collet Descotil (A. ch. [1] **53.** 260) für Bleichromat. Wöhler (P. A. **21.** 249) wies es zuerst in diesem Bleierz nach. 1831 stellte Berzelius das Metall durch Erhitzen von Vanadinoxytrichlorid im NH_3-Strome dar und reihte es zwischen Chrom und Molybdän ein. 1867 zeigte Roscoe, dass die höchste Oxydationsstufe des V nicht VO_3, sondern V_2O_5 ist, und V zur P-, As- und Sb-Gruppe gehört, dass ferner die von Berzelius als freies V bezeichnete Substanz theils Stickstoffvanadin (A. Suppl. **7.** 81; Schafařik, A. W. **33.** 5; Uhrlaub, J. **1888.** 169), theils Vanadindioxyd V_2O_2 und sein Vanadinchlorid eine dem $POCl_3$ analog zusammengesetzte Verbindung $VOCl_3$ ist. Roscoe hat V in reinem Zustande zuerst erhalten.

Vorkommen im Mottramit $(CuPb)_5V_2O_{10}.2H_2O$, Ausgangspunkt zur Darstellung der V-Verbindungen, Descloizit $Pb_2(Zn_2)V_2O_7$, Dechenit $Pb[Zn, Cu]V_2O_6$, Pucherit $BiVO_4$, Vanadinit $3Pb_3V_2O_5 + PbCl_2$, Volborthit $(CuCa)_3V_2O_8 + H_2O$, Psittacinit $H_2(PbCu)_4 + V_2O_{10} + H_2O$, Eusynchit $(PbZn)_3V_2O_8$ und Roscoelit $(4AlVO_4 + K_4Si_9O_{20} + H_2O)$. In geringerer Menge im Uranpecherz (A. **41.** 345; **102.** 383), in der Mansfelder Kupferschlacke, in allen Bohnerzen (Böttger, Ch. C. **1873.** 514), in den Bohnerzen von Steinlade und Haverloh (Bodemann, P. A. **55.** 633), in Eisenerzen, Thonen, Basalt, Trapp und in einigen Rutilen, im Bleimineral von Leadville (9,14 % V_2O_5) (W. Hes, Engin. Mining. Journ. **33.** 236). Von Rammelsberg und Schöne (A. B.

1864. 681) in der Soda, in Aetznatron und phosphorsaurem Natron nachgewiesen. E. Donath (D. **240.** 318).

Gewinnung der V-Verbindungen aus den Erzen. Die Verarbeitung der Vanadinerze geht meistens auf die Herstellung von Ammoniumvanadat oder Vanadinsäure hinaus. Nach Sefström und Berzelius glüht man Frischschlacken des Taberger Eisens mit KNO_3, wobei llösl. vanadinsaures Kalium entsteht, fällt mit Ba- oder Pb-Salz und zersetzt das gebildete Baryum- resp. Bleivanadat durch H_2SO_4. Die gelöste V_2O_5 wandelt man in vanadinsaures Ammonium um und erhält durch Glühen desselben die Vanadinsäure. Man kann die Säure auch aus ihren Alkalisalzen durch Gerbstoff als gerbsaures Salz abscheiden. — Wöhler (A. **78.** 125) glüht gepulvertes Bohnerz eine Stunde lang mit einem Drittel seines Gewichtes KNO_3, zerreibt die Masse und kocht mit wenig H_2O aus. Die gelbe, filtr. Lsg. enthält vanadin-, chrom-, arsen-, phosphor-, kiesel- und salpetrigsaures Kalium und Aluminium. Sie wird nicht vollständig mit HNO_3 neutralisirt und Al_2O_3 und SiO_2 abfiltr. Das Filtr. wird mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit verd. H_2SO_4 gekocht. Die filtr., rothgelbe, saure Lsg. wird mit NH_3 neutralisirt, konz., mit NH_4Cl vanadinsaures Ammonium gefällt und dies mit einer ges. NH_4Cl-Lsg. und Alk. ausgewaschen. Beim Erhitzen des Salzes entsteht schwarzrothes V_2O_5, welches beim Erkalten kryst. erstarrt. — V-haltige Frischschlacke glüht Wöhler mit dem gleichen Gewichte KNO_3 und ebensoviel K_2CO_3 eine Stunde lang mässig, kocht mit H_2O aus und filtr. die Lsg. Nach fast vollständiger Neutralisation mit HNO_3 lässt man KNO_3 auskryst. und fällt die Mutterlauge mit Bleiacetat. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit rauchender HCl und Alk. digerirt und zum Sieden erh., wobei sich $PbCl_2$ und SiO_2 abscheiden. Man filtr., dampft die Lsg. zur Syrupsdicke ein, versetzt dieselbe mit konz. Kalilauge im Ueberschuss, leitet Cl ein, bis sich die Metalloxyde wieder gelöst haben, und stellt dann das Ammoniumsalz dar. Vanadinit löst man in HNO_3, fällt Pb durch H_2S, dampft die Lsg. von Tetroxyd zur Trockne ein und erh., wobei V_2O_5 zurückbleibt (Graham-Otto 1881. 2. Abth. 1201). — L'Hôte (C. r. **101.** 1151) glüht Vanadinit mit dem vierfachen Gewicht Kienruss und Oel gemengt und erh. dann im Cl-Strome bei 300°. Bei 210° destillirt schon $VOCl_3$. Aus dem bei 126,5° siedenden Oxychloride (SG. 1,854 bei 18°) lassen sich die anderen V-Verbindungen herstellen. — Patera (D. **141.** 373; v. Hauer, J. pr. **69.** 118) gewinnt V als Nebenprodukt bei der Darstellung des Urangelb aus Uranpecherz, indem er das geröstete Erz mit 15 Soda und 2 Salpeter mehrere Male röstet und dann auslaugt. Nach dem Fällen der Arsensäure mit Magnesiamischung wird aus dem Filtr. das Ammoniumsalz des V abgeschieden oder gerbsaures Vanadin gefällt. Zur Reinigung des vanadinsauren Ammoniums löst man es in heissem, etwas ammoniakalischem H_2O und lässt kryst.

Aus basischen Schlacken von Creuzot. Nach G. Witz und F. Osmond (Bl. de Rouen **1882.** 189; C. r. **95.** 42; Bl. Soc. chim. **38.** 49) enthalten diese Schlacken gegen 2% V_2O_5. Die zerkleinerte Schlacke wird mit HCl von 21 bis 22° Bé. mehrere Tage lang digerirt, die Lsg. vom Rückstand abgezogen und mit H_2O verdünnt. Es resultirt eine hypovanadinsäurehaltige Flüss., welche man mit Ammoniumacetat

fällt. Röstet man diesen Niederschlag an der Luft und digerirt ihn mit verd. NH_3, so erhält man eine Lsg. von Orthovanadat, aus welcher durch NH_4Cl Ammoniummetavanadat gefällt wird.

Darstellung des Metalls. V wird nur aus dem Dichlorid durch anhaltendes Glühen im H-Strome rein erhalten. Der Prozess dauert bei Anwendung von 1 bis 4 g Dichlorid 40 bis 80 Stunden (Graham-Otto, **1881**. 2. Abthl. S. 1205). Die Vanadinoxyde werden auf diese Weise nicht reduzirt. Schafařik (W. A. 33. 16) erhielt durch Erh. des Oxychlorids in H nur ein Gemisch niederer Oxychloride. Das Berzelius'sche V, durch Glühen von V_2O_5 mit K erhalten, bestand aus niederen Oxyden des V, das durch Glühen von Vanadinoxytrichlorid im NH_3-Strom erhaltene war Stickstoffvanadin (Schafařik, W. A. 33. 5; Uhrlaub, J. **1858**. 169; Roscoe, Suppl. **7**. 81).

Eigenschaften. Hellgraues, unter dem Mikroskop kryst. und silberglänzendes Pulver, SG. 5,5 bei 15°. Unter starkem Druck nicht zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressbar; nicht magnetisch. An der Luft oxydirt es sich langsam, schneller beim Erhitzen unter Erglühen und Bildung von Vanadinsäureanhydrid. In Cl verbrennt es zu dunkelbraunem Tetrachlorid und bildet bei Rothglut mit N bronzefarbenes Stickstoffvanadin VN (Roscoe, A. Suppl. **7**. 70). HCl oder verd. H_2SO_4 greifen V nicht an, in konz. H_2SO_4 ist es mit grüngelber Farbe, in HNO_3 mit blauer Farbe llösl. Schmelzende Alkalien verwandeln es unter H-Entwickelung in vanadinsaures Alkali. Verbindet sich leicht mit Si und Pt. V gibt im elektrischen Funken ein Linienspectrum, das im Blau und Indigoblau helle Linien zeigt (Thalén, A. [4] **18**. 243). Das auf obige Weise dargestellte Metall enthält stets etwas H eingeschlossen.

Erkennung. Von H_2S werden die angesäuerten Lsgn. der V_2O_5 nicht gefällt, es tritt Reduktion bis zum Dioxyd ein. Schwefelammonium erzeugt in den Salzlsgn. einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem mit kirschrother Farbe lösl. ist. Gerbsäure fällt die neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lsgn. der Vanadinate blauschwarz. Zn sowie H_2S reduziren die V_2O_5 und rufen in ihren Salzen Blaufärbung hervor. Die Boraxperle wird durch die Oxyde des V in der Oxydationsflamme gelb gefärbt, in der reduzirenden in der Hitze braun, beim Erkalten grün (Cr-ähnlich), ebenso die Phosphorsalzperle. $AgNO_3$, Bleiacetat und $BaCl_2$ geben gelbe Niederschläge, die sich allmählich entfärben, $HgNO_3$ einen rothen Niederschlag. Eine angesäuerte Lsg. eines Vanadats mit einer Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd in Ae. geschüttelt, färbt denselben dunkelroth (Werther, J. pr. **88**. 195).

AG. Von Roscoe (A. Suppl. **6**. 77) durch Reduktion von V_2O_5 zu Sesquioxyd mittelst H zu 51,24, durch Analyse des Vanadyltrichlorids zu 51,29 gefunden. Berzelius (P. A. **22**. 15) und Crudnowicz (P. A. **120**. 32) geben 52,39 und 55,35 an. Nach Seubert und Mayer 51,1.

Anwendung. V dient in der Schwarzdruckfärberei als ein die Oxydation begünstigendes Mittel. G. Witz (Bl. de Rouen **1881**. 206).

Vanadin und Sauerstoff.

Das V gibt mit O fünf Verbindungen: V_2O Monoxyd, V_2O_2 Dioxyd, V_2O_3 Trioxyd, V_2O_4 Tetroxyd, V_2O_5 Pentoxyd.

Vanadiumoxyd.

V_2O; MG. 118,2; 100 Thle. enthalten 86,5 V, 13,5 O.

Durch langsame Oxydation des V an der Luft erhalten, braunes Pulver, welches beim Erh. unter Erglühen in höhere Oxyde übergeht.

Vanadiumdioxyd.

V_2O_2 oder VO; MG. 134,2; 100 Thle. enthalten 76,2 V und 23,8 O.

Bildung und Darstellung. Durch Erh. höherer Oxyde mit K, Durchleiten von Vanadinoxytrichloriddampf, mit viel trockenem H gemischt, über glühende Kohlen (Schafařik, A. **109**. 85).

Eigenschaften. Hellgraues Pulver oder metallisch glänzende Krusten vom SG. 3,64, bildet beim Erhitzen in O Pentoxyd, in Cl Oxytrichlorid. In H_2O unlösl., llösl. in verd. Säuren unter H-Entwickelung und Bildung einer lavendelblauen Lsg. von Dioxydsalz. In einer verd. Lsg. der V_2O_5 in heisser konz. H_2SO_4 entsteht mit Natriumamalgam, Cd, Zn ebenfalls V_2O_2. Die Lsg. absorbirt stark O und entfärbt Indigoblau. Durch NH_3 oder KOH wird braunes, leicht oxydirbares Hydroxyd ausgeschieden.

Vanadintrioxyd.

V_2O_3; MG. 150,3; 100 Thle. enthalten 68,1 V, 31,90 O.

Bildung und Darstellung. Durch Reduktion des Pentoxyds durch H bei Rothglut (Schafařik, A. W. **33**. 1). Schon 1% Phosphorsäure verhindert leicht die Reduktion (Roscoe, A. Suppl. **6**. 85). Beim Durchleiten eines Gemisches von H und dampfförmigem $VOCl_3$ durch ein glühendes Rohr in schwarzen, glänzenden Kryst. erhalten. Nach Berzelius schmilzt man V_2O_5 im Kohletiegel.

Eigenschaften. Schwarzes, dem Graphit ähnliches Pulver oder schwarze, glänzende Kryst., lösl. in H_2O unter Zutritt von Luft, lösl. in HNO_3, unlösl. in Alkalien, nach Schafařik (A. W. **47**. 246) auch in mässig verd. HCl zur dunkelschwarzgrünen Flüss. lösl. Eine Lsg. des Trioxyds erhält man durch Reduktion einer verd. schwefel-

sauren Lsg. von V_2O_5 mittelst Mg. Es reagirt schwach alkalisch. Cl bildet in der Hitze $VOCl_3$ und V_2O_5. Im stärksten Gebläsefeuer unschmelzbar. SG. 4,72 bei 16°. Guter Leiter der Elektrizität.

Vanadintetroxyd.

Vanadinigsäureanhydrid.

V_2O_4; MG. 166,2; 100 Thle. enthalten 61,5 V, 38,5 O.

Bildung und Darstellung. Bei allmählicher Oxydation des schwarzen Trioxydes, oder durch Erhitzen von 5 Thln. Sesquioxyd mit 6 Thln. Pentoxyd bis zum starken Glühen bei Luftabschluss. Durch Elektrolyse von geschmolzenem Pentoxyd (Buff und Wöhler, A. **110**. 277). Durch Erh. des Oxychlorids $V_2O_4Cl_2 + 5H_2O$ im CO_2-Strom (Crow, Am. Soc. **1876**. [2] 453).

Eigenschaften. Glänzendes, dunkelstahlfarbenes Krystallpulver oder kleine, indigblaue Kryst., bei der Erweichungs-T. des Glases unschmelzbar. In Säuren mit blauer Farbe lösl. Aus der Lsg. fällt Na_2CO_3 ein grauweisses Hydroxyd (Vanadinige Säure) $V_2O_2(OH)_4 + 5H_2O$, welches zur schwarzen Masse eintrocknet, bei 100° 4 Mol. H_2O verliert und in Säuren und Alkalien lösl. ist.

Salze des Vanadintetroxyds. Divanadylsalze entstehen aus dem Hydroxyd $V_2O_2(OH)_4$ durch Ersatz der 4H-Atome durch einen Säurerest und enthalten das vierwerthige Radikal $\overset{IV}{V_2O_2}$.

Hypovanadate entstehen aus dem Hydroxyd $V_2O_2(OH)_4$ durch Behandeln mit Basen und leiten sich von dem verdoppelten Molekül V_4O_8 resp. dessen Hydrat $V_4O_7(OH)_2$ ab. Die Hypovanadate der Alkalimetalle entstehen allmählich bei Zusatz von überschüssigem Alkali zu einer konz. Lsg. des Chlorids oder Sulfats in glänzenden, rothbraunen Schuppen, die der alkalischen Erden und Schwermetalle durch Wechselzersetzung. Erstere sind in H_2O lösl., die beiden letzteren unlösl. Es sind bekannt: Kaliumdihypovanadat $K_2V_4O_9 + 7H_2O$; Natriumdihypovanadat $Na_2V_4O_9 + 7H_2O$; Ammoniumdihypovanadat $(NH_4)_2V_4O_9 + 3H_2O$; Silberhypovanadat $Ag_2V_2O_5$, schwarz kryst.; PbV_2O_5 braun, amorph.

Vanadinpentoxyd.

Vanadinsäureanhydrid.

V_2O_5; MG. 182,2; 100 Thle. enthalten 56,1 V, 43,9 O.

Darstellung. V_2O_5 erhält man durch Glühen von reinem vanadinsaurem Ammonium, welches man nach den oben angeführten Methoden gewinnt. Ganz reine Säure durch Zersetzen des Oxytrichlorids mit H_2O (Schafařik, A. W. 33. 7). Die aus Vanadinerzen (s. o.) gewonnene

V_2O_5 (resp. vanadinsaures Ammonium) enthält noch SiO_2, H_3PO_4, auch Wolframsäure. Die technische V_2O_5 löst man daher mehrere Male in NH_3 und fällt durch NH_4Cl vanadinsaures Ammonium, oder man trägt in die geschmolzene Säure Salpeter ein, löst das gebildete Kaliumvanadinat in H_2O und fällt mit NH_4Cl Ammoniumvanadinat, durch Behandeln mit HFl entfernt man SiO_2. Bei Gegenwart von Wolframsäure digerirt man V_2O_5 mit heisser, verd. H_2SO_4 (gleiche Volumen), wobei Vanadinsulfat in Lsg. geht und Wolframsäure wie Wolframoxyd zurückbleiben. Die Lsg. dampft man für sich oder mit Oxalsäure ein, wobei im letzteren Falle Divanadylsulfat entsteht, welches man glüht. Die Mutterlauge enthält nach Schafařik immer noch etwas Vanadintetroxyd. v. Hauer stellt saures Ammoniumvanadinat dar und kryst. aus essigsäurehaltigem H_2O solange um, als noch ein Rückstand von gelber Wolframsäure bleibt. Nach C. Friedheim (B. **1889**. 355) fällt man mit einer konz. Quecksilberoxydulnitratlsg. und frisch gefälltem HgO und behandelt dann mit rauchender HCl. Phosphorsäure entfernt man durch Glühen mit Na und Auslaugen der Masse mit H_2O. Der Rückstand enthält dann ein Gemenge von Oxyden, welche durch HNO_3 oxydirt werden.

Eigenschaften. V_2O_5 bildet nach Ditte (C. r. **101**. 698) drei Modifikationen: eine rothe, gelbe und krystallinische.

Die rothe Modifikation entsteht durch Glühen von Ammoniumvanadat in einem geschlossenen Platintiegel, Behandeln des Rückstandes mit HNO_3 und abermaliges Glühen. Dunkelrothe, ockerartige, hygroskopische Masse, welche dunkelrothe, in H_2O lösl. Hydrate mit 1 und 2 Mol. H_2O bildet. Die dunkelrothe Lsg. enthält im Liter bei 20° 8 g V_2O_5, sie trübt sich weder beim Kochen, noch auf Zusatz von Alk. HNO_3 bildet einen flockigen, röthlichen Niederschlag, der im Ueberschuss der Säure lösl. ist. KCl, NaCl oder andere Salze veranlassen in der rothen Lsg. einen rostfarbenen Niederschlag von Vanadinsäurehydrat, der nach dem Auswaschen eine dem Schwefelantimon ähnliche Farbe annimmt und eine zweite Varietät des Hydrats $V_2O_5 . 2H_2O$ ist. Behandelt man eine farblose, kalte Ammoniumvanadatlsg. mit HNO_3 und erw. auf 80°, so entsteht ein rother Niederschlag, der nach dem Trocknen wohl obige Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften besitzt. Die in der Kälte ges. Lsg. enthält gegen 0,5 g V_2O_5 im Liter.

Die gelbe Modifikation entsteht beim Erhitzen des Ammoniumvanadats im Luftstrome auf 440° als gelbes, schwach grünliches Pulver. Absorbirt nicht H_2O aus der Luft und ist schwerlösl. in H_2O.

Die kryst. Modifikation entsteht durch Behandeln der zweiten Modifikation mit HNO_3 und nachheriges Schmelzen, nach dem Erstarren fettglänzende Nadeln bildend. Fast unlösl. in H_2O, 1 l enthält nur 0,05 g V_2O_5 gelöst, bildet keine Hydrate.

Nach Nordenskjöld (Oefvers. of Sv. Vet. Akad. Förh. **1860**. 6; P. A. 160; J. **1860**. 164) gehören die durch Schmelzen gewonnenen Kryst. der V_2O_5 dem rhombischen System an ($\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\breve{\infty}$, $_0P$, $\infty\breve{P}_{20}$). Ein Gehalt an Dioxyd oder an einem anderen Oxyd (Schwermetall) hindert die Krystallisation. SG. der kryst. Säure 3,5 bei 20° (Schafařik). Leitet die Elektrizität nur im geschmolzenen Zustande (Berze-

lius). V_2O_5, mit KCN geschmolzen, bildet nach Ditte (C. r. **103**. 55) Trioxyd, eine Lsg. von KCN Kaliumhypovanadat und Kaliumvanadat. Analog wirken NH_4Cl und NaCl. V_2O_5 mit KBr geschmolzen, liefert nach Ditte (l. c.) nach dem Auslaugen mit H_2O glänzende Blättchen des Hypovanadats $K_2O.2V_2O_4$, während beim Eindampfen Kaliumvanadat entsteht. Eine Lsg. von KJ zu der heissen Lsg. des V_2O_5 gesetzt, gibt eine rothe, J-haltige Flüss. und einen grünen, kryst. Niederschlag von $K_2O.2V_2O_4.H_2O$, nach starkem Eindampfen $2K_2O.V_2O_5$. Mit KFl geschmolzen (Ditte, C. r. **105**. 1067), bildet die Säure zahlreiche, kryst. Doppelverbindungen, z. B. $3V_2O_5.2KFl + 5H_2O$; $4V_2O_5$, $2KFl + 8H_2O$; $2V_2O_5, 2KFl + 8H_2O$ etc.

V_2O_5 wird leicht desoxydirt von Zn zu V_2O_2 (oder V_4O_5), V_5O_6, V_6O_7, V_7O_8, von SO_2 und H_2S zu V_2O_4, von Mg zu V_2O_3; ferner reduziren Zucker, Alk., Weinsäure, Oxalsäure und HNO_2 (Roscoe, Rammelsberg, A. B. **1880**. 787). Nach Ditte (C. r. **101**. 151) wirkt H bei 100° noch nicht ein, bei 140° findet langsame Reduktion statt mit zuerst dunkelblauer (V_2O_4), dann dunkelgrüner (V_2O_3) Färbung. Dieselbe Reduktion erfolgt beim Erhitzen von Ammoniumvanadat. Geschmolzene und wieder gepulverte Säure widersteht theilweise der Reduktion. Ist V_2O_4 vorhanden, so entsteht noch ein intermediäres Oxyd $V_4O_9 = V_2O_4, V_2O_5$. Man erhält dieses durch Erhitzen des Ammoniumsalzes an der Luft bis zur fast vollkommenen Schmelze. Die mit verd. NH_3 ausgekochte Masse liefert schöne, glänzende Nädelchen oder dunkelblaue Kryställchen (Ditte l. c.). Ditte hat auch ein Oxyd V_4O_7 als dunkelblaues, kryst. Pulver erhalten.

V_2O_5 bildet drei Hydrate, welche den drei Phosphorsäuren entsprechen.

Orthovanadinsäure H_3VO_4 ist nur in Salzen bekannt.

Pyrovanadinsäure $H_4V_2O_7$ entsteht beim Fällen eines Tetra- oder Hexavanadats mit HNO_3. Brauner, dem Eisenhydroxyde ähnlicher Niederschlag, gibt über H_2SO_4 getrocknet 1 Mol. H_2O ab (v. Hauer). Die wässerige Lsg. röthet zwar Lackmuspapier, jedoch nimmt H_2O nur gegen 0,001 seines Gewichtes davon auf. Die Lsg. ist hellgelb. In Alk. unlösl., in Weingeist in geringen Mengen, in Säuren llösl. Verd. NH_3 löst die geglühte Säure langsam, frisch gefälltes Hydrat leicht auf (v. Hauer). Organische Substanzen wie Alk. und Zucker, dann auch SO_2, H_2S und HNO_2 reduziren die Säure. In der rothgelben, salzsauren Lsg. entwickelt sich allmählich Cl unter Grünfärbung der Lsg.

Metavanadinsäure HVO_3 oder $VO_2.OH$ wird nach Gerland (B. **1876**. 872) durch Kochen von Kupfervanadat mit H_2SO_3 erhalten. Gelbe Kryst., welche sich an der Luft theilweise oxydiren und durch öfteres Kochen mit SO_2 glänzende Schuppen von Metavanadinsäure bilden. Man versetzt eine NH_4Cl im Ueberschuss enthaltende Lsg. von $CuSO_4$ solange mit Ammoniumvanadat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und erh. dann auf 75°. Die Metavanadinsäure scheidet sich in glänzenden, goldgelben Flittern ab. Verunreinigungen von amorpher V_2O_5 entfernt man durch Waschen mit verd. H_2SO_4 und SO_2. Zinkvanadat gibt auch Metavanadinsäure. Metavanadinsäure ist unveränderlich an der Luft, deckt sehr gut und lässt sich als Farbe

verwenden, gleicht im Glanz der echten Goldbronze. Die frischbereitete Lsg. in flachen Schalen bei niederer T. rasch verdunstet, hinterlässt einen kryst. Rückstand, der sich in kaltem H_2O klar löst und aus welchem sich beim Erhitzen unlösl. V_2O_5 abscheidet. Die Lsg. der Dialyse unterworfen, lässt fast jede Spur Salze durchgehen, während lösl. Vanadinsäure zurückbleibt. Nach starkem Eindampfen setzt die Lsg. rothes, amorphes V_2O_5 ab. Nach Guyard (Bl. [2] 25. 356) enthält die Metavanadinsäure NH_3 und soll ein vanadinsaures Ammonium $(NH_4)_2V_6O_{16}$ sein.

Vanadinsäure bildet mit Säuren komplexe Säuren. Diese Säuren betrachten Friedheim und Szamatólski (B. **1890**. 1530) als Salze und die Salze derselben als Doppelsalze. Näheres siehe bei Phosphorvanadinsäure.

Durch Einwirkung von V_2O_5 auf eine Reihe von NH_4-Salzen hat Ditte (C. r. **102**. 1019) verschiedene Salze der komplexen Säuren erhalten und zwar: $4V_2O_5, P_2O_5, 3(NH_4)_2O + 16H_2O$ (granatrothe Kryst.); $2V_2O_5, 4P_2O_5, 5(NH_4)_2O + 24H_2O$ (grüngelbe Prismen); $3V_2O_5, 2P_2O_5, 5(NH_4)_2O + 24H_2O$; $2V_2O_5, 4As_2O_5, 5(NH_4)_2O + 18H_2O$ (citronengelbe Blättchen); $2V_2O_5, 4MoO_3, 3(NH_4)_2O + 9H_2O$ (seideglänzende Nadeln); $V_2O_5, 5WoO_3, 2(NH_4)_2O + 10H_2O$ (dunkelrothe Octaëder); $2V_2O_5, 5J_2O_5, 3(NH_4)_2O + 20H_2O$ (gelbe Blättchen); $3V_2O_5, 4C_2H_4O_2, 8(NH_4)_2O + 12H_2O$ (gelbe, monokline Prismen); $V_2O_5, 2CrO_3, 2(NH_4)_2O, 7H_2O$, entsteht durch Auflösen von V_2O_5 in Ammoniumchromat bei 60°. Die rothe Lsg. gibt im Vakuum verdampft kleine Kryst. obiger Formel. Dampft man jedoch kochend ein, so bilden sich gelbe Kryst. des Ammoniumtrivanadats. Ammoniumjodat, -borat und -acetat geben ebenfalls Trivanadat. Von Gibbs (Am. Acad. Proc. **21**. 50; J. **1885**. 527) ist eine grosse Reihe komplexer Vanadinsäuren und deren Salze dargestellt worden. So bilden sich Phosphovanadate wie die Phosphowolframate und -molybdate, wenn vanadinsaure Alkalien mit freier Phosphorsäure erh., oder phosphorsaure Alkalisalze mit V_2O_5 oder einem sauren vanadinsauren Salze digerirt werden. Die Salze der Schwermetalle werden beim Kochen der Divanadate dieser Oxyde mit Lsgn. der Alkaliphosphate oder mit Phosphorsäure gebildet. Die Salze kryst. schön und haben eine gelbe bis orangerothe Farbe.

Salze der Vanadinsäure. Vanadate. Die Vanadinsäure tritt wie die Phosphorsäure drei-, zwei- und einbasisch auf und bildet drei Reihen von Salzen: Ortho-, Pyro- und Metavanadate. Die von Hauer (J. pr. **69**. 388) aufgestellten, den Di- und Trichromaten entsprechenden Reihen von Salzen gehören nach Roscoe der Tetra- ($H_2V_4O_{11}$) und Hexavanadinsäure ($H_2V_6O_{16}$) an. Carnelly (A. **166**. 155) gibt noch andere Polyvanadate an. Die orthovanadinsauren Salze sind wenig beständig, indem die lösl. sich schon beim Stehen der Lsg., die unlösl. bei dem geringsten Säurezusatz in pyro- und metavanadinsaure Salze verwandeln. Die vanadinsauren Salze sind grösstentheils in Weingeist unlösl. Mit Galläpfelaufguss geben sie nach einiger Zeit eine dunkle Flüss. (die zur Benutzung als Tinte empfohlen wurde). Mit salzsaurem Anilin in Berührung erzeugen sie Anilinschwarz, ist noch genügend $KClO_3$ vorhanden (zur Oxydation des Vanadindioxyd zu Pentoxyd), so vermag 1 Thl. vanadinsaures Alkali 1000 Thle. Anilinsalz in Anilinschwarz zu verwandeln,

wovon man in der Technik Gebrauch gemacht hat. Kochendes H_2O zersetzt divanadinsaure Salze unter Abscheidung noch saurer Salze oder unter Fällung von Vanadinsäure (Norblad).

Vanadinsaures Vanadinoxyd hat O. Manasse durch Auflösen oxydhaltiger V_2O_5 in KOH, als dunkelblaues Pulver erhalten. Man kann es als ein Gemisch von $V_2O_5 + 3V_2O_4$, oder von $V_4O_9 + 2V_2O_4$ betrachten.

Vanadinpentoxyd und Tetroxyd. Schwarzes Trioxyd geht an der Luft nach einigen Monaten durch Aufnahme von O und Feuchtigkeit in eine licht graugrüne Verbindung über (Roscoe), der nach J. Briesley (Soc. **1886**. 30) die Formel $V_2O_4, 2V_2O_5 + 8H_2O$ zukommt. Ein anderes Oxyd $3(V_2O_4, V_2O_5) + 8H_2O$ wird durch gelindes Erhitzen des unten angeführten unlösl. NH_4-Salzes erhalten. Salze solcher Oxyde erhält man durch Zusatz von alkalischen Metavanadaten zu der blauen Lsg. von schwefelsaurem Vanadindioxyd und Hinzufügen von Alkali in metallglänzenden, purpurnen Kryst.

Vanadin und Chlor.

Vanadindichlorid.

VCl_2 oder V_2Cl_4; MG. 121,8 oder 243,6; 100 Thle. enthalten 41,9 V und 57,9 Cl.

Entsteht durch Leiten eines Gemenges von H und Tetrachloriddampf durch ein dunkelrothglühendes Glasrohr; apfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln von SG. 3,23, sehr hygroskopisch, in H_2O mit violetter Farbe, unter Bildung von salzsaurem Vanadinoxydul llösl., letzteres bleicht Lackmus und Indigolsg. In Alk. mit blauer, in Ae. mit grüngelber Farbe lösl. Wird von H zu Metall reduzirt, bei Einwirkung von trockenem NH_3 bei Weissglut entsteht VN (Roscoe, A. Suppl. 7. 79).

Vanadintrichlorid.

VCl_3; MG. 157,2; 100 Thle. enthalten 32,5 V und 67,5 Cl.

Wird durch Erhitzen des Tetrachlorids erhalten. Die bei der Dest. zurückbleibenden Kryst. werden im CO_2-Strome bei 160° getrocknet. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von VCl_2. Nach Halberstadt (B. **1882**. 1619) entsteht es aus dem O-freien Vanadintrisulfid durch Erhitzen desselben im Cl-Strome. Die destillirende Flüss. ist eine Lsg. des Trichlorids in Chlorschwefel, die durch nochmalige Dest. gereinigt wird. Der bei 140° bleibende Rückstand wird durch Erhitzen im CO_2-Strome von den letzten Spuren Chlorschwefel befreit. Glänzende, pfirsichrothe, dem Chromchlorid ähnliche Tafeln, SG. 3,0 bei 18°, zerfliesst an der Luft zu einer braunen Flüss., welche durch HCl grün, durch O-Aufnahme blau

gefärbt wird. In Alk. mit grünlichblauer, in Ae. mit grüner Farbe lösl. An der Luft erh. bildet es unter Erglühen V_2O_5. Nicht flüchtig beim Erhitzen im H-Strome, bei stärkerem Erhitzen in H verliert es 1 At., bei noch stärkerem alles Cl.

Vanadintetrachlorid.

VCl_4; MG. 192,58. 100 Thle. enthalten 26,5 V und 73,50 Cl.

Zur Darstellung erh. man freies V oder VN in trockenem, luftfreiem Cl-Strome zum Rothglühen und erw. das übergegangene unreine Tetrachlorid, so lange noch Trichlorid dest. In den Rückstand leitet man abermals Cl bis zur Sättigung, und erh. mehrere Stunden unter Durchleiten trockener CO_2 zum Sieden. Man leitet den Dampf des Oxytrichlorids mit Cl gemischt langsam über eine lange Schicht rothglühender Zuckerkohle. Die so erhaltene dunkle Flüss. wird noch drei- bis viermal ebenso behandelt, wobei in der Retorte immer Trichlorid bleibt, welches sich jedoch bei vorsichtigem Erhitzen im trockenen Cl-Strome als Tetrachlorid verflüchtigt. Dunkelbraunrothe, dicke Flüss., welche bei 760 mm Druck bei 154° siedet. SG. bei 0° 1,8584, bei 8° 1,8363, bei 30° 1,8159, D. 6,78, berechnet 6,675. Die Neigung der Verbindung, beim Erhitzen in VCl_3 und Cl zu zerfallen, erschwert die Bestimmung. Zerfällt langsam in der Kälte, leichter am Licht (auch in zugeschmolzenen Röhren), schnell beim Erhitzen in Trichlorid und Cl. Ist noch bei 18° flüssig und nimmt weder bei dieser T. noch bei einer anderen mehr Cl auf, wird beim Erhitzen mit Br im zugeschmolzenen Rohr auf 180° fest. Stösst an der Luft weisse Dämpfe aus und zersetzt sich mit H_2O, eine blaue Lsg. von salzsaurem Dioxyd bildend. Wirkt auf absoluten Weingeist und Ae. heftig ein (Roscoe).

Vanadinoxymonochlorid, Vanadylmonochlorid VOCl entsteht durch gemässigte Reduktion des Oxytrichlorids durch H als flockiges, braunes, in H_2O unlösl. Pulver, in HNO_3 llösl. (Roscoe).

Vanadinoxydichlorid $VOCl_2$ entsteht durch Erhitzen von Oxytrichlorid mit Zn in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 400°, wobei Chlorzink, Vanadindioxyd und ein Sublimat von $VOCl_2$ entstehen. Der Theil der Röhre, welcher die Krystalle enthält, wird schnell in ein weiteres Rohr geschoben und im trockenen CO_2-Strome auf 130° erh., um beigemengtes Oxytrichlorid zu entfernen. Man leitet Oxytrichlorid mit H durch ein glühendes Rohr. Glänzend grasgrüne Tafeln, welche an der Luft zerfliessen, von H_2O langsam zersetzt werden. SG. 2,88 bei 15°. In verd. HNO_3 llösl. (Roscoe).

Vanadinoxytrichlorid $VOCl_3$; MG. 173,1; 100 Thle. enthalten 29,5 V, 9,2 O, 61,3 Cl. Entsteht durch Einwirkung von Cl auf Vanadindioxyd und neben Pentoxyd, durch Erhitzen des Trioxyds im Cl-Strom. Zur Darstellung erh. man ein Gemisch von Pentoxyd und reiner Zuckerkohle in trockenem H, lässt darin erkalten und glüht dann im Cl-Strome. Das Destillat wird am Rückflusskühler mehrere Stunden im CO_2-Strome erh. und dann über Na rektifizirt (Roscoe). Man erw. das Sesquioxyd gelinde im trockenen Cl-Strome (Berzelius). Klare, leicht bewegliche,

hellgelbe Flüss. (Schafařik, Berzelius, Roscoe), SG. 1,764 bei 20°, 1,841 bei 14,5° (Schafařik), 1,836 bei 17,5°, 1,828 bei 24° (Roscoe); nach Thorpe bei 0° 1,865, beim Sied. (127,19°) 1,6307; Sied. 126,7° bei 767 mm Druck (Roscoe), erstarrt noch nicht bei —15°. D. nach Schafařik 6,41 (bei 227°), nach Roscoe 6,108 (186°), nach Thorpe (C. N. **24**. 287) 8,064, während die Formel 6,003 verlangt. An der Luft stösst es dicke, gelbrothe Dämpfe aus; mit wenig H_2O wird es blutroth und dick, in vielem H_2O mit blassgelber Färbung lösl. In absolutem Alk. mit rother Farbe lösl.; die Lsg. wird unter Reduktion des V_2O_5 rasch blau. Mit trockenem Ae. entsteht bei 2- bis 3stündigem Erhitzen eine Doppelverbindung $VOCl_3(C_2H_5)_2O$ (Bedson, P. A. **180**. 235).

Divanadylchlorid V_2O_2Cl entsteht als Nebenprodukt beim Leiten der Dämpfe des Oxytrichlorids mit H durch ein glühendes Rohr (Roscoe); bronzefarbene, mikroskopische, gelbe Kryst., unlösl. in H_2O, lösl. in HNO_3.

Divanadyltetrachlorid $V_2O_2Cl_4 + 5H_2O$ entsteht beim Einleiten von H_2S in die heisse, salzsaure Lsg. des Pentoxyds unter Abscheidung von S und bildet nach dem Eindampfen eine braune, zerfliessliche Masse. Beim Erhitzen im CO_2-Strome entsteht unter Entweichen von H_2O und HCl Tetroxyd (Crow, Am. Soc. **1876**. [2] 453).

$V_2O_3Cl_2 + 4H_2O$ entsteht nach Ditte (C. r. **102**. 1310) durch Behandeln rother, lösl. V_2O_5 mit überschüssiger HCl und Verdampfen im Vakuum als dunkelgrüne, zerfliessliche Masse.

Salzsaures Vanadindioxyd $2VO_2, 4HCl + 3H_2O$ entsteht nach Berzelius durch Erhitzen von V_2O_5 in konz. HCl unter Entwickelung von Cl; brauner, amorpher Syrup, in absolutem Alk. mit brauner, in H_2O mit blauer Farbe lösl. Die Lsg. in Alk. wird mit einigen Tropfen H_2O blau (Crow, Soc. **30**. 457).

$VOCl_2, PtCl_4 + 10\frac{1}{2}H_2O$ wird nach Brauner (M. 3. 58) durch Auflösen von V_2O_5 in starker HCl bei Gegenwart von $PtCl_4$ in grossen Tafeln erhalten.

Vanadin und Brom.

Vanadintribomid VBr_3 oder V_2Br_6; MG. 290,2; 100 Thle. enthalten 17,6 V, 82,4 Br; entsteht durch Erhitzen von V oder VN im Br-Dampf bis zur Rothglut. Bildet sich auch beim Leiten von Br über ein glühendes Gemenge von Vanadinsesquioxyd und Kohle. Zuerst entsteht Oxytribromid, dann Dibromid, schliesslich das Tribromid. Schwarzgraues, amorphes, undurchsichtiges Sublimat, sehr zerfliesslich, schon bei gewöhnlicher T. Br abgebend. An trockener Luft gelinde erh. wird es in Sesquioxyd verwandelt (Roscoe, A. Suppl. 8. 99).

Vanadinoxydibromid $VOBr_2$ wird erhalten durch Erhitzen des Oxytribromids auf 180°; braungelbes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in V_2O_5 übergeht. Zerfliesst an der Luft und bildet mit H_2O eine blaue Lsg. von Dioxydsalz (Roscoe).

Vanadinoxytribromid $VOBr_3$ entsteht, wenn man reinen, trockenen Br-Dampf über rothes, glühendes Sesquioxyd leitet; dabei bilden sich dichte, gelbweisse Dämpfe, welche sich zu einer dunkelrothen Flüss.

verdichten. Durch Rektifikation im luftleeren Raum entfernt man das Br. Sied. 130 bis 136°, SG. 2,9673 bei 0°, 2,9325 bei 14,5°, zerfällt in der Kälte langsam, bei 180° plötzlich in $VOBr_2$ und Br, sehr hygroskopisch (Roscoe).

$V_2O_3Br_2, 2HBr + 7H_2O$ ist von Ditte (C. r. **102**. 1310) durch Behandeln von rother, lösl. V_2O_5 mit HBr erhalten worden; dunkelgrüne, zerfliessliche Kryst. Nach Schafařik (A. W. **33**. 14; **47**. [2] 251) existiren noch mehrere Oxybromide. Beim Ueberleiten von Br-Dampf über ein durch Erhitzen von V_2O_5 mit Na erhaltenes Oxydgemenge bei Glühhitze erhielt er prachtvolle Nadeln von tiefgrünbrauner Farbe.

Vanadin und Jod.

J wirkt weder in der Kälte noch bei höherer T. auf VN oder V_2O_3 ein (Roscoe). J, auch längere Zeit mit V_2O_5, H_2O und Alk. digerirt, wirkt nicht ein (Guyard, Bl. [2] **25**. 351). Ditte (l. c.) erhielt ein Oxyjodid $V_2O_3J_2, 2HJ + 8H_2O$ oder $V_2O_2J_4 + 9H_2O$ durch Zusatz von überschüssiger HJ zu einer warmen Lsg. der rothen V_2O_5, Schütteln mit Ag-Pulver zur Entfernung des freien J und Verdampfen im Vakuum, als schwarze, zerfliessliche Masse.

Vanadinjodsäure $V_2O_5, J_2O_5, 5H_2O$ bildet sich beim Erhitzen von V_2O_5 mit einer konz. Jodsäurelsg. in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 150° 4 Mol. H_2O verlieren und dann roth werden. Bei stärkerem Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwickelung von O und J-Dämpfen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle erhält man beim Konzentriren goldgelbe Blättchen von der Zusammensetzung $2V_2O_5, 3J_2O_5, 18H_2O$ (Ditte, C. r. **102**. 757).

$2V_2O_5, 5J_2O_5, 3(NH_4)_2O + 20H_2O$, gelbe Blättchen (Ditte, C. r. **102**. 1019).

Vanadin und Fluor.

Vanadinsesquifluorid $V_2Fl_6, 6H_2O$ entsteht durch Eindampfen einer Lsg. von Vanadinsesquioxyd in HFl. Die Neutralisationswärme von 1 Mol. Vanadinsesquioxydhydrat beträgt nach Petersen (O. **4**. 410) mit dem ersten Doppelmolekül HFl 19314 cal., mit dem zweiten 17017 cal., mit dem dritten 15907 cal. Krystallkrusten, welche Rhomboëder zeigen, in H_2O llösl., die Lsg. reagirt sauer. Die Kryst. können aus einer fluorwasserstoffsauren, wässerigen Lsg. umkryst. werden. In starkem Weingeist unlösl., verwittert an der Luft unter Verlust von H_2O; verliert bei 100° 1 Mol., bei 130° alles H_2O unter Absorption von O, beim Glühen entsteht V_2O_5. Die wässerige Lsg. reduzirt Ag-Salze zu Metall, Quecksilber- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen. Alkalien oder kohlensaure Alkalien fällen Vanadinsesquioxydhydrat, welches in Säuren lösl. ist. KCN gibt einen blaugrünen, $K_4Fe(CN)_6$ einen gelbgrünen Niederschlag, Na_2HPO_4 einen hellgrünen, in HCl lösl., in Essigsäure unlösl. Niederschlag von Vanadinsesquioxydphosphat. $Na_4P_2O_7$, NH_4HS, $BaCl_2$ und $SrCl_2$ geben auch gefärbte Niederschläge, $CaCl_2$

und $MgCl_2$ erst beim Kochen (E. Petersen, J. pr. [2] 40; 193 bis 202; 271 bis 296).

Kaliumvanadinsesquifluorid $4KFl, V_2Fl_6, H_2O$ entsteht durch Fällen einer fluorwasserstoffsauren Lsg. des Sesquifluorids mit einer konz. Fluorkaliumlsg.; grünes Krystallpulver, wlösl. in H_2O, llösl. in verd. Säuren, unlösl. in Fluorkaliumlsg. Bei 170° wird das Salz bräunlichgrau und verliert alles H_2O unter Aufnahme von O. Entsprechende Verbindungen sind von Al, Fe, Cr und Mn hergestellt worden (E. Petersen l. c.).

Ammoniumvanadinsesquifluorid $6NH_4Fl, V_2Fl_6$ entsteht durch Fällen einer Lsg. von V_2Fl_6 mit einer konz. NH_4Fl-Lsg.; grüne Kryst., aus verd. sauren Lsgn. Octaëder, in H_2O und in verd. Säuren llösl., in Weingeist und KFl fast unlösl. Beim Eindampfen verliert das Salz NH_3, bei 170° verliert es 15,4% an Gewicht unter gleichzeitiger Absorption von O. Beim Glühen gibt es KFl ab, dann saure Dämpfe, welche V enthalten.

$4NH_4Fl, V_2Fl_6, 2H_2O$ entsteht durch Mischen der Lsg. des vorhergehenden Salzes oder der des Sesquifluorids mit NH_4Fl und Eindampfen; grosse, smaragdgrüne, octaëdrische Kryst., welche polarisiren, in H_2O llösl. und umkrystallisirbar. Bei 100° entweicht ohne Aufnahme von O alles H_2O, indem das Salz grau wird.

$2NH_4Fl, V_2Fl_6, 4H_2O$. Darstellung wie oben; lamellare Aggregate von dunkelgrüner Farbe. Löslichkeit und Verhalten beim Erwärmen wie das vorhergehende Salz.

Natriumvanadinsesquifluorid $5NaFl, V_2Fl_6, H_2O$ durch Fällen von Vanadinsesquifluorid mit NaFl im Ueberschuss erhalten; grünes Krystallpulver, lösl. wie K-Salz, gibt bei 100° alles H_2O ab und verändert sich bei 170° nicht merklich.

Kobaltvanadinsesquifluorid $2CoFl_2, V_2Fl_6, 14H_2O$ durch Versetzen einer fluorwasserstoffsauren Kobaltkarbonatlsg. mit V_2Fl_6 und Eindampfen der Lsg. erhalten (E. Petersen l. c.). Aus HFl umkryst. grosse Kryst. von monokliner Kombination. Bei 170° entweicht alles H_2O.

Nickelvanadinsesquifluorid $2NiFl_2, V_2Fl_6, 14H_2O$. Darstellung wie das Kobaltsalz; grasgrüne Prismen, bei 200° alles H_2O abgebend (E. Petersen).

Vanadinpentafluorid VFl_5 ist nur in stark fluorwasserstoffsaurer Lsg. beständig und liefert beim Trocknen an der Luft ein Oxytrifluorid (E. Petersen).

Kaliumvanadindioxyfluorid $2KFl, VO_2Fl$. Man löst V_2O_5 in HFl und versetzt die Lsg. mit KOH, so dass noch saure Reaktion vorherrscht. Die sich zunächst ausscheidenden schwerlösl. Salze filtr. man ab und lässt das Filtr. an der Luft stehen. — Man dampft die Lsg. des Pentoxyds in HFl fast bis zur Trockne ab, löst wieder in H_2O und filtr. in eine heisse Lsg. von KFl. — Man löst Vanadinsäurehydrat in heisser KFl-Lsg., der etwas HFl zugesetzt ist, und dampft ein. Strohgelbe bis goldgelbe, starkglänzende, sechsseitige Prismen, in H_2O mit gelber Farbe lösl., die Kryst. können über konz. H_2SO_4 getrocknet werden, bei 100° unveränderlich, bei starkem Glühen entsteht unter Entwickelung saurer Dämpfe Kaliumvanadat.

$3KFl, 2VO_2Fl$ durch Umkryst. des vorhergehenden Salzes aus H_2O erhalten; gelbe, strahlige Aggregate.

Ammoniumvanadindioxyfluorid $3NH_4Fl, VO_2Fl$. Man versetzt die Lsg. des Pentoxyds in HFl auf dem Wasserbade soweit mit NH_3, dass noch saure Reaktion vorhanden ist, und dampft ein. Durch Lösen von Vanadinsäurehydrat in NH_4Fl. Kryst. von octaëdrischem Habitus (Kombinationen von zwei Prismen), verlieren über konz. H_2SO_4 nicht an Gewicht, jedoch etwas bei 100° (wahrscheinlich NH_3).

Wasserstoffammoniumvanadindioxyfluorid $HFl, 7NH_4Fl, 4VO_2Fl$ entsteht durch Lösen der vorhergehenden Verbindung in H_2O und Eindampfen; weisses, perlmutterglänzendes Salz, in H_2O llösl.

Durch Einwirken von Fluorkalium auf V_2O_5 in der Glühhitze hat A. Ditte (C. r. **105.** 1067 bis 1070; B. **1888.** 48c) eine Reihe von Salzen hergestellt. $3V_2O_5, 2KFl, 5H_2O$ entsteht durch Erhitzen der beiden Komponenten im geschlossenen Tiegel und Ausziehen der Schmelze mit H_2O; orangerothe Blättchen. $4V_2O_5, 2KFl, 8H_2O$ kryst. aus obiger Mutterlauge in Prismen. Auch $3V_2O_5, 4KFl, 6H_2O$ (rubinrothe Prismen) und $V_2O_5, 4KFl$ wurden erhalten. — $2V_2O_5, 2KFl, 8H_2O$; $3V_2O_5, 4KFl, 4H_2O$ und $V_2O_5, 4KFl, 3H_2O$ entstehen bei Anwendung von überschüssigem KFl, $V_2O_5, 4KFl$ beim Erhitzen überschüssiger V_2O_5 mit KFl bei Luftzutritt, $V_2O_5, 8KFl, 2H_2O$ bei einem Ueberschuss von KFl. $V_2O_5, 8KFl$ und $V_2O_5, 4KFl$ entstehen durch Auflösen von V_2O_5 in konz. KFl-Lsg. Durch Zusammenschmelzen von NaFl mit überschüssiger V_2O_5 bei Luftabschluss und Behandeln mit H_2O scheiden sich zuerst orangerothe Kryst. von $3V_2O_5, 4NaFl, 18H_2O$, dann zitronengelbe von $V_2O_5, 4NaFl$ ab. Bei Anwendung von überschüssigem NaFl entstehen farblose Kryst. Aus einer konz. heissen Lsg. von NH_4Fl lassen sich durch Zusatz von lösl. V_2O_5 hellgelbe Kryst. von $V_2O_5, 4NH_4Fl, 4H_2O$ gewinnen. Beim Einwirken überschüssiger V_2O_5 auf eine kalte, konz. Fluorammoniumlsg. entstehen $V_2O_5, 8NH_4Fl, 4H_2O$ und $V_2O_5, 4NH_4Fl, 4H_2O$.

Vanadindioxyd und Fluorwasserstoffsäure. Vanadindioxyd löst sich in überschüssiger HFl und gibt nach dem Eindampfen und wiederholten Aufnehmen in H_2O beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 blaue, mikroskopische Kryst. ($VOFl_2 + H_2O$?) (Petersen l. c.). Aus der fluorwasserstoffsauren Lsg. entstehen mit den Fluoralkalimetallen eine Reihe von Doppelverbindungen.

Kaliumvanadinoxydifluorid $7KFl, 3VOFl_2$ entsteht durch Fällen der Lsg. des Dioxyds in HFl mit überschüssigem KFl und Auswaschen mit verd. HFl. In H_2O sehr wlösl., in verd. Säuren llösl., verliert bei 100° nicht an Gewicht.

2KFl, VOFl₂ entsteht durch Versetzen einer Fluorkaliumlsg. mit überschüssiger Lsg. des freien Fluorids.

Natriumvanadinoxydifluorid $8NaFl, 3VOFl_2, 2H_2O$ wird wie das K-Salz erhalten; verliert bei 170° nur 3,28%, während die Formel 5,28% H_2O verlangt.

Ammoniumvanadinoxydifluorid $3NH_4Fl, VOFl_2$ bildet sich durch Versetzen der fluorwasserstoffsauren Lsg. des Dioxyds mit überschüssiger Fluorammoniumlsg. Nach A. Piccini und G. Giorgio (Atti d. R. Acc. d. Lincei Radit. **1888.** I. Sem. 590 bis 597; B. XXI. 586c) durch Reduktion einer fluorwasserstoffsauren Lsg. von metavanadinsaurem Ammonium durch SO_2, Neutralisation mit NH_3 und Versetzen mit NH_4Fl. Blaue (reguläre) Octaëder, in H_2O und Weingeist wlösl., in Lsgn. von

Fluoralkalimetallen sehr schwerlösl. Beim Erwärmen der wässerigen Lsg. und beim Erhitzen des Salzes auf 100° geht etwas NH_3 fort.

$2NH_4Fl, VOFl_2, H_2O$ zuerst von Baker (J. **1878**. 297; B. **1878**. 1722; Soc. **33**. 388) durch Versetzen einer fluorwasserstoffsauren Vanadintetroxydlsg. mit Wasserstofffluorammonium erhalten. Nach Petersen (l. c.) erhält man das Salz durch Vermischen berechneter Mengen des obigen Salzes mit der fluorwasserstoffsauren Lsg. des Dioxyds. Vierseitige, schräg abgeschnittene, rein blaue Prismen; bei 97 bis 98° gibt das Salz alles H_2O ab, bei 100° auch etwas NH_3.

$7NH_4Fl, 4VOFl_2, 5H_2O$ wurde von Petersen dargestellt.

$6KFl, V_2O_5 . 2VOFl_3, 2H_2O$ durch Lösen von V_2O_5 in Wasserstoffkaliumfluoridlsg.; gelbe, kryst. Kügelchen.

$3HKFl_2, 2VOFl_3$ durch Lösen des vorhergehenden Salzes in warmer HFl; büschelförmige Nadeln.

$6NH_4Fl, V_2O_5, 2VOFl_3 + 2H_2O$, hexagonal.

$12NH_4Fl, V_2O_5, 2VOFl_3$, pyramidal.

$3NH_4HFl_2, 2VOFl_3$, nadelförmig (Baker l. c.).

Kaliumvanadinoxytrifluorid $2KFl, VOFl_3$ entsteht als weisser Niederschlag (vierseitige Prismen) beim Versetzen einer Lsg. von V_2O_5 in HFl mit KFl, verändert sich beim Trocknen. Beim Stehen der Mutterlauge entsteht noch ein Niederschlag $4KFl, VFl_5, VOFl_2$.

$HFl, 3KFl, 2VOFl_3$ (Petersen l. c.).

Vanadin und Schwefel.

Das V bildet mit dem S drei Verbindungen: V_2S_2, V_2S_3, V_2S_5. Die früher von Berzelius beschriebenen Sulfide haben sich sämmtlich als Oxysulfide ergeben.

Vanadindisulfid V_2S_2; MG. 166,1; 100 Thle. enthalten 61,5 V, 38,5 S; entsteht beim Erhitzen des Trisulfids in reinem H bei starker Rothglut; schwarze, bronzeglänzende Masse oder braunschwarzes Pulver vom SG. 4,2 bis 4,4. Absorbirt rasch O und geht beim Erhitzen an der Luft unter Entwickelung von SO_2 erst in blaues, dann in schwarzes Oxyd, zuletzt in geschmolzenes Pentoxyd über. HCl und verd. H_2SO_4 wirken selbst beim Kochen nicht ein. In heisser H_2SO_4 lösl. Gegen Alkalien und Schwefelammonium verhält es sich ähnlich dem Trioxyd (W. E. Kay, Soc. **37**. 728).

Vanadintrisulfid V_2S_3; MG. 198,1; 100 Thle. enthalten 51,5 V, 48,5 S. Durch Glühen von Vanadintrioxyd im H_2S-Strome erhalten (Berzelius). Statt des Trioxyds kann man auch das Pentoxyd oder irgend ein Chlorid anwenden. Am besten stellt man es durch Glühen von Vanadinpentoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe dar. Glänzende, schwarze Blättchen oder ein grauschwarzes Pulver, SG. 3,7 (der Blättchen), 4,0 (des Pulvers). Beim Erhitzen an der Luft wird es oxydirt und geht schliesslich in Pentoxyd über. In HCl und verd. H_2SO_4, auch beim Erwärmen wlösl., in konz. H_2SO_4 oder HNO_3 llösl. Etwas lösl. in NaOH und NH_3, leicht in gelbem Schwefelammonium mit aurinrother Farbe, in Ammoniumsulfhydrat mit purpurrother Farbe (Kay) lösl.

Vanadinpentasulfid V_2S_5; MG. 262,1; 100 Thle. enthalten 61,0 S, 39,0 V; entsteht durch Erhitzen des Trisulfids mit S bei Luftabschluss auf 400° (Kay); schwarzes Pulver vom SG. 3,0. Verliert beim Erhitzen S und geht in Trioxyd über. In farblosem Schwefelammonium mit prachtvoll purpurrother, in gelbem Schwefelammonium mit rothbrauner, in Kaliumsulfhydrat mit weinrother Farbe lösl. H_2S fällt aus einer wässerigen Lsg. des V_2O_5 nur ein Gemenge von Oxyd und S. Die Lsg. der V_2O_5 in einem alkalischen Sulfhydrate gibt auf Zusatz von Säure einen braunen Niederschlag, welchen Berzelius für Pentasulfid hielt, der nach Kay aber O enthält.

Normales Ammoniumsulfovanadat $(NH_4)_3VS_4$ entsteht, wenn man H_2S unter Abkühlung in eine kalt ges. Lsg. von Ammoniummetavanadat in NH_3 vom SG. 0,898 leitet. Der anfangs gebildete braune Niederschlag löst sich wieder zu einer dunkelvioletten Flüss., die bei längerem Stehen kryst. Man digerirt Kaliummetavanadatlsg. mit NH_4HS. Dem Kaliumpermanganat ähnliche Kryst. vom SG. 1,6202.

Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat $(NN_4)_4V_2S_6O$ entsteht wie das obige Salz, wenn das SG. des NH_3 höher als 0,898 ist; dunkelgrüne, gestreifte Kryst. vom SG. 1,7155.

Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat $K_4V_2S_6O + 3H_2O$ entsteht, wenn man trockenen H_2S in eine Kaliumvanadatlsg. in KOH vom SG. 1,472 unter Luftabschluss und Eisabkühlung leitet. Gleicht in der Farbe dem Kaliumpermanganat, SG. 2,1443. Bei langsamem Erhitzen auf 150° entweicht alles H_2O.

$\mathbf{K_8V_4S_{12}O_2 + 3H_2O}$ erhält man durch Verdunsten der Mutterlauge des vorhergehenden Salzes über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum; grosse Kryst. vom SG. 2,1195.

Natriumorthooxytrisulfovanadat $Na_3VS_3O + 5H_2O$ entsteht, wenn man 30 ccm Natronlauge vom SG. 1,122 mit H_2S sättigt, eine Lsg. von 3 g Natriumpyrovanadat in 6 ccm H_2O zusetzt und durch die eiskalte Lsg. 4 Stunden lang H_2S leitet; kleine Kryst., welche bei Zimmer-T. zu einer rothen, öligen Flüss. schmelzen.

Natriumorthooxymonosulfovanadat $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ entsteht beim Erhitzen einer Lsg. von Natriumpyrovanadat zum Kochen und Hinzufügen von frisch bereitetem Natriumsulfhydrat unter Eisabkühlung und Alkoholzusatz; rothes Oel, welches zu einer kryst. Masse erstarrt, S. 18°.

Divanadylsulfat $V_2O_2(SO_4)_2$ entsteht bei längerem Erhitzen einer konz. Lsg. des Tetroxyds in konz. H_2SO_4 als grünlichblaues Pulver (Gerland, B. 10. 2109), in H_2O, HCl und H_2SO_4 unlösl., in H_2O bei 130° mit tiefblauer Farbe lösl.

$\mathbf{V_2O_2(SO_4)_2 + 4H_2O}$ und $\mathbf{7H_2O}$ entstehen beim Auflösen von V_2O_5 oder V_2O_4 in verd. H_2SO_4 (1 Thl. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) bei Gegenwart von Oxalsäure. Die Lsg. liefert beim Verdampfen ein blaues, wahrscheinlich saures Salz; dasselbe öfter mit Alk. behandelt, liefert ein hellblaues Krystallpulver von obiger Zusammensetzung, in kaltem H_2O langsam, in heissem leichter lösl.

$\mathbf{V_2O_2 . SO_4(SO_4H)_2 + 5H_2O}$ entsteht durch Verdampfen einer Lsg. von Tetroxyd oder Pentoxyd in überschüssiger, konz. H_2SO_4; blaues, hygroskopisches Pulver. Salze mit 3 und $2H_2O$ sind auch bekannt, letzteres bildet silberglänzende Schuppen.

Divanadyldithionat $(VO_2)_2SO_6$ (Bevan, Ch. N. 38. 294) entsteht beim Verdunsten des durch Wechselzersetzung von BaS_2O_6 und $V_2O_2(SO_4)_2$ erhaltenen blauen Filtr. im Vakuum. Enthält stets etwas Sulfat beigemengt.

Zweifach-Schwefelsaures Vanadinpentoxyd $V_2O_5.2SO_3$. Von Berzelius (P. A. 22. 39) zuerst dargestellt und basisch-schwefelsaures Vanadinpentoxyd genannt. Man trägt nach Münzig (Berl. Dissert. 1889) Vanadinsäurehydrat allmählich in H_2SO_4 bis zur Sättigung ein. Rubinrothe Flüss., welche, bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erh., ein orangefarbenes Krystallpulver von obiger Zusammensetzung ausscheidet. Nach Fritsche (J. pr. 53. 93) $V_2O_5.2SO_3.H_2O$. Gerland (B. 11. 98) bestätigt Berzelius, Angaben und erhielt ausserdem das Salz: $K_2O.V_2O_5.2SO_3 + 6H_2O$. Münzig (l. c.) erhielt diese Verbindung durch Verdunsten einer Lsg. von gelbem, zweifach-schwefelsaurem Pentoxyd mit K_2SO_4 bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 als citronengelbe, durch H_2O zersetzbare Krystallnadeln.

Dreifach-Schwefelsaures Vanadinpentoxyd $V_2O_5.3SO_3$ entsteht durch Auflösen von V_2O_5 in warmer H_2SO_4, welche mit der Hälfte H_2O verd. ist, und Abdunsten des Ueberschusses von Säure bei gelinder Wärme. Kleine, zerfliessliche, rothbraune Schuppen, welche beim Erhitzen in zweifachsaures Pentoxyd übergehen (Berzelius). Ditte (C. r. 102. 757) erhielt durch Auflösen von V_2O_5 in H_2SO_4 gelbe, hygroskopische Kryst. von der Zusammensetzung: $V_2O_5.3SO_3 + 3H_2O$. Brierley (Soc. 49. 822) stellt durch Elektrolyse ein reines Vanadintrioxydsulfat $V_2O_3.4SO_3.9H_2O$ dar. Die resultirende grüne Flüss., mit der zwölffachen Menge starker H_2SO_4 gemischt und 24 Stunden stehen gelassen, scheidet das Trioxyd in Verbindung mit H_2SO_4 als ein hellgrünes, sandiges Krystallpulver aus. Zur Entfernung der H_2SO_4 wäscht man dasselbe mit starkem Alk. und trocknet dann in einem mit Leuchtgas gefüllten Exsiccator. In H_2O mit grüner Farbe lösl., aus welcher Lsg. Alkalien eine schmutziggrüne, gallertartige Masse, welche sich rasch oxydirt, abscheiden.

Vanadin und Stickstoff.

Vanadinmononitrid VN; MG. 65,1; 100 Thle. enthalten 78,53 V, 21,47 N. Entsteht durch Erhitzen von V in einem Strome von reinem Stickgas. Durch Erhitzen des durch Einwirkung von NH_3 auf Vanadinoxytrichlorid erhaltenen Produktes im NH_3-Strome bis zur vollen Weissglut erhalten. Besser durch Erhitzen des beim Glühen von Ammoniumdihypovanadat bei Luftabschluss hinterbleibenden Rückstandes. Graubraunes, metallglänzendes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft erst zu blauem Oxyd, dann zu Pentoxyd verbrennt und mit Natronkalk NH_3 entwickelt.

Vanadindinitrid VN_2; MG. 79,1; 100 Thle. enthalten 64,65 V, 35,35 N. Entsteht durch Sättigen des Vanadinoxytrichlorids mit trockenem NH_3 und Erhitzen des Produktes bis zur Verflüchtigung des Salmiaks. Der Rückstand wird mit ammoniakalischem H_2O gewaschen; schwarzes Pulver, welches bei Luftzutritt NH_3 entwickelt und sich oxydirt.

Divanadylnitrat wird nach Berzelius beim Auflösen von V, von VO_2 und V_2O_4 in HNO_3 gebildet; blaue Lsg., leicht zersetzbar.

Vanadin und Phosphor.

Divanadylphosphat entsteht durch Lösen von V_2O_4 in H_3PO_4 und bildet unter 50° blaue Kryst., die zu einem Syrup zerfliessen.

Vanadinphosphorsäure $V_2O_5.P_2O_5.14H_2O$. Man erh. geschmolzenes V_2O_5 mit konz. H_3PO_4; gelbliche Krystallblättchen, in konz. H_3PO_4 sehr wenig, in verd. llösl. Aus dieser Lsg. kryst. obige Verbindung. Beim Erhitzen derselben wird alles H_2O bis auf 4 Mol. abgegeben. Rothe Vanadinsäure gibt $2V_2O_5.3P_2O_5.9H_2O$ (Ditte l. c.).

Phosphovanadinsäure $7P_2O_5, 6V_2O_5.3H_2O + 34H_2O$. Man versetzt eine Lsg. von H_3PO_4 mit konz. Lsg. von Natriumdivanadat; gelbe Masse, welche nach einigen Tagen kryst. erstarrt. $20V_2O_5, P_2O_5, 6H_2O + 53H_2O$ erhält man durch Zusammenbringen der Lsgn. von H_3PO_4 und von Ammoniummetavanadat und Zersetzen des zuerst entstehenden NH_4-Salzes durch H_2O. Aus der tiefrothen Lsg. scheiden sich beim Stehen körnige, rubinrothe Kryst. ab.

Kaliumphosphovanadat $4P_2O_5, 6V_2O_5, 3K_2O, 21H_2O$ entsteht beim Kochen von Magnesiumammoniumphosphat mit konz. Lsg. von Kaliumdivanadat als gelbe, körnige Masse.

Silberphosphovanadat $P_2O_5, V_2O_5, 2Ag_2O, 5H_2O$, körnige, gelbe Kryst., wlösl. in kaltem und heissem H_2O.

Ammoniumphosphovanadat $P_2O_5, V_2O_5(NH_4)_2O.H_2O$, durch Auflösen von Ammoniumvanadat in überschüssiger Ammoniumphosphatlsg. unter Zusatz kleiner Mengen HNO_3; hellgelbe körnige Kryst.

Ammoniumphosphodivanadat $P_2O_5, 2V_2O_5, (NH_4)_2O, 2H_2O + 5H_2O$, gelbes, kryst. Salz, in wenig H_2O ohne Zersetzung lösl.

Aus V_2O_5 und Ammoniumsalzen erhielt Ditte (C. r. **102.** 1019):
$4\mathbf{V_2O_5}, \mathbf{P_2O_5}, 3\mathbf{(NH_4)_2O} + 16\mathbf{H_2O}$, granatrothe Kryst.
$2\mathbf{V_2O_5}, 4\mathbf{P_2O_5}, 5\mathbf{(NH_4)_2O} + \mathbf{H_2O}$, grüngelbe Prismen.
$3\mathbf{V_2O_5}, 2\mathbf{P_2O_5}, 5\mathbf{(NH_4)_2O} + 24\mathbf{H_2O}$ (vergl. Gibbs, Proc. Am. Acad. **21.** 50; J. **1885.** 527).

Phosphovanadicovanadinsäuren. Die Salze dieser Säuren entstehen beim Kochen eines Gemenges von VO_2 und V_2O_5 mit Alkaliphosphaten oder beim Schmelzen des Oxydgemenges, welches beim Verbrennen des Ammoniummetavanadats entsteht, mit phosphorsauren Alkalien. Sie kryst. meistens sehr schön und besitzen eine grüne Farbe.

Kaliumphosphovanadicovanadat $12P_2O_5, 12VO_2, 6V_2O_5, 5K_2O, 4H_2O$, tiefgrüne, mikroskopische Würfel, in heissem H_2O unter Zersetzung lösl. Grünes $12P_2O_5, 14VO_2, 6V_2O_5, 7H_2O, 52H_2O$ kryst. aus der Lsg.

Natriumphosphovanadicovanadat $5P_2O_5, 4V_2O_5, VO_2, 4Na_2O, 37H_2O$, grüne talkglänzende Blättchen.

Ammoniumphosphovanadicovanadat $18V_2O_5, VO_2, 2P_2O_5, 7(NH_4)_2O, 50H_2O$, tiefgrüne, prismatische Kryst. $10P_2O_5, 11VO_2, 5V_2O_5, 5(NH_4)_2O, 41H_2O$, schwarze oder dunkelgrüne Kryst., leicht lösl. in heissem, salzfreiem H_2O.

Nach C. Friedheim (und M. Szamatólski, B. **1890.** 1530) sind die komplexen Säuren Salze und die Salze derselben Doppelsalze. Bei der Einwirkung von V_2O_5 auf P_2O_5 oder von V_2O_5 auf phosphorsaure Alkalien unterscheidet er zwei Reihen von Verbindungen:

Luteo- und Purpureoverbindungen. Von den ersteren beschreibt er zunächst die Säure: $P_2O_5, V_2O_5, 2H_2O + 9H_2O$, welche er für phosphorsaure Vanadinsäure resp. Vanadiumphosphat hält. Ferner die Salze $(NH_4)_2O, V_2O_5, P_2O_5 + 3H_2O$; $(NH_4)_2O, 2V_2O_5$; $P_2O_5 + 7H_2O$; $K_2O, V_2O_5, P_2O_5 + 3H_2O$; $K_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 + 7H_2O$. Von den Purpureoverbindungen hat C. Friedheim die Ka-, Na- und NH_4-Verbindung beschrieben, welchen er die allgemeine Formel: $7R_2O, 12V_2O_5, P_2O_5 + 26H_2O$ zuertheilt. Demnach wäre das Salz $(NH_4)O_2, V_2O_5, P_2O_5$ ein Ammoniumvanadiumphosphat, welches sich von dem sauer reagirenden Vanadiumphosphat durch Eintritt von Basis herleitet ($R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 = R_2O, V_2O_5 + V_2O_5, P_2O_5$). Die Purpureoverbindungen sind demnach als Doppelverbindungen von saurem Phosphat und saurem Vanadat aufzufassen: also $7R_2O, P_2O_5 . 12V_2O_5 + x\,aq = 2R_2O, H_2O, P_2O_5 + 5R_2O, 12V_2O_5 + (x - 1H_2O)$.

Vanadin und Arsen.

Vanadinarsensäure $2V_2O_5 . As_2O_5 . 18H_2O$ erhält man durch Zusammenbringen heisser, konz. Lsgn. von rother V_2O_5 mit Arsensäure. Fügt man zu der resultirenden gelben Lsg. V_2O_5, so wird dieselbe roth und scheidet beim Erkalten glänzende, gelbe Kryst. obiger Zusammensetzung ab. Eine Verbindung mit 14 Mol. H_2O erhält man durch Behandeln H_2O-freier V_2O_5 mit konz., heisser Arsensäurelsg.

$2\mathbf{V_2O_5}, 4\mathbf{As_2O_5}, 5\mathbf{(NH_4)_2O} + 18\mathbf{H_2O}$, citronengelbe Blättchen (Ditte, C. r. **102**. 1019).

Arseniovanadinsäure $5As_2O_5, 8V_2O_5, 3H_2O + 24H_2O$ erhielt Gibbs (l. c.) durch Abdampfen eines vorsichtig mit HNO_3 versetzten Gemisches von Natriumvanadat und -arseniat als gelbe Krystallmasse, welche beim Waschen mit kaltem H_2O ein kryst., orangegelbes Salz hinterlässt. Bei einer zweiten Darstellung erhielt derselbe die Säure $7As_2O_5, 6V_2O_5, 3H_2O$. P. Fernandez (B. **1884**. 1632) erhielt durch mehrstündiges Kochen von reiner V_2O_5 mit überschüssiger Arsensäurelsg. die Säure $As_2O_5, V_2O_5 + 11H_2O$ in goldgelben, warzenförmigen Kryst.

Arseniovanadicovanadinsäuren. Die Salze dieser Säuren bilden sich leicht beim Versetzen der gemischten Lsgn. eines Alkaliarseniats und -vanadats mit einer Lsg. von VO_2 in überschüssiger HCl. Beim Verdampfen scheiden sich tiefgrüne Kryst. ab.

Ammoniumarseniovanadicovanadat $12As_2O_5, 12VO_2, 6V_2O_5, 5(NH_4)_2O, 7H_2O$, dunkelgrüne Kryst., unlösl. in Salzlsgn., wlösl. in kaltem H_2O. Die Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen undeutlich kryst., mit Mercuronitrat einen schmutziggelben Niederschlag.

$9\mathbf{As_2O_5}, 9\mathbf{VO_2}, 8\mathbf{V_2O_5}, 4\mathbf{(NH_4)_2O}, 11\mathbf{H_2O}$ entsteht bei Einwirkung von siedendem H_2O auf das vorige Salz; dunkel olivengrüne Kryst.

Vanadin und Bor.

Borvanadin bildet sich beim Zusammenschmelzen der beiden Säuren; gelbliches bis grünes Glas, in H_2O lösl., ist unbeständig (Guyard, Bl. [2] 25. 354).

Vanadin und Silicium.

Phosphorsiliciumvanadinsäure $3SiO_2, 2V_2O_5, 2P_2O_5 + 6H_2O$ entsteht bei der Darstellung der V_2O_5 aus der Taberger Frischschlacke und lässt sich auch erhalten, wenn man die Lsg. von phosphorsaurem, kieselsaurem und vanadinsaurem Natrium in HNO_3 abdampft; citronengelbe, körnige Masse (Berzelius).

Vanadin und Kalium.

Kaliumdihypovanadat $K_2V_4O_9 + 7H_2O$. Man versetzt die heisse Lsg. des schwefelsauren oder salzsauren Vanadindioxyds mit KOH in geringem Ueberschuss und lässt das Gemisch im verschlossenen Gefäss erkalten, wobei die braune Farbe unter Absatz glänzender Krystallschuppen ins Gelbe übergeht. Die Kryst. werden zuerst mit etwas KOH, dann mit Weingeist gewaschen, abgepresst und im Vakuum getrocknet. Llösl. in H_2O (Berzelius).

Kaliumorthovanadat K_3VO_4, durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit K_2CO_3 erhalten (Rammelsberg, A. B. **1883**. 3), gibt mit H_2O KOH und Halbvanadat $K_4V_2O_7$.

Kaliumpyrovanadat $K_4V_2O_7$. Man versetzt eine Lsg. des H_2O-freien Metavanadats mit KOH, kocht schnell zum Syrup ein und lässt über Vitriolöl verdampfen. Lange, sehr harte, zerfliessliche, monoklinische Kryst. ($+P$, $-P$, $\infty P \infty$). Das geschmolzene Salz erstarrt weiss und perlglänzend, llösl. in H_2O (Norblad, Upsala Univ. Arsskrift 1874).

Kaliummetavanadat KVO_3 durch Auflösen gleicher Aequivalente V_2O_5 in KOH. (Berzelius, Ditte, Cr. **104**. 902, 1061, 1168). Kryst. sehr schwierig und mit verschiedenen Mengen H_2O. Beim langsamen Verdampfen entstehen kleine, durchsichtige Nadeln $4KVO_3 + 5H_2O$. Aus der Mutterlauge weisse, seideglänzende Kryst. $KVO_3 + 3H_2O$. Enthält die Flüss. einen kleinen Ueberschuss von KOH, so kryst. das Salz mit $2H_2O$. Bei Anwendung von K_2CO_3 und V_2O_5 resultirt $2KVO_3 + 3H_2O$. Alle diese Hydrate verlieren ihr H_2O beim Erhitzen und schmelzen zu einem hellgelben Liquidum, welches zu weissem, perlmutterglänzendem, H_2O-freiem Vanadat erstarrt.

Kaliumtetravanadat $K_2V_4O_{11}$, durch Sättigen einer Lsg. von K_2CO_3 bei 80° mit überschüssiger V_2O_5 erhalten; granatrothe Flüss., welche beim Erkalten orangerothe Blätter von $K_2V_4O_{11} + 10H_2O$ absetzt. Die rothe, essigsaure Lsg. von V_2O_5 in KOH gibt bei 80° konz., nach dem Erkalten das Salz mit 10 Mol. H_2O in hexagonalen Blättchen. Bei höherer T. entstehen orangegelbe Kryst. mit 3 Mol. H_2O (Ditte l. c.). Ein Salz mit 4 Mol. H_2O ist von Norblad dargestellt worden. Derselbe versetzt eine nicht zu verd. Lsg. von metavanadinsaurem Kalium unter Umrühren mit Essigsäure, die Flüss. scheidet dann ein orangegelbes Salz aus. Wahrscheinlich identisch mit obigem. Wird durch organische Substanzen grün, dann blau gefärbt (Gibbons, Ch. N. **30**. 267).

Kaliumsesquivanadat $K_4V_6O_{17} + 6H_2O$ hat Ditte aus den Kaliumacetat enthaltenden Mutterlaugen des Tetravanadats durch Konzentriren erhalten. — $K_6V_{10}O_{28} + 9$ und $10H_2O$, dunkelrothe Kryst. — Fünfdrittelvanadinsaures Kalium hat C. Radau (A. 251. 114) durch Versetzen einer heissen Lsg. von normalem Kaliumvanadat mit 22 bis 23% Essigsäure erhalten.

Kaliumhexavanadat $K_2V_6O_{16}$ wird durch Lösen von V_2O_5 in K_2CO_3 unter Zusatz von viel Essigsäure erhalten. Granatrothe Lsg., aus welcher sich beim Erhitzen gegen 70° kleine, orangefarbene Kryst. von $K_2V_6O_{16} + H_2O$ absetzen. Die filtr. und erkaltete Flüss. gibt nach einigen Stunden granatrothe Kryst. mit 5 Mol. H_2O. Diese H_2O-haltigen Salze verlieren beim Erhitzen das H_2O und schmelzen zu einer braunen Flüss., welche zu einer schwarzen Masse erstarrt. Basische Salze sind mit überschüssigem Alkali von Ditte erhalten worden: $K_4V_2O_7 + 4H_2O$; $K_6V_2O_8 + 9$ oder 12 Mol. H_2O.

$2V_2O_4, V_2O_5, 2K_2O + 6H_2O$ wird analog dem Na-Salz erhalten und scheidet sich aus der eingedampften Lsg. in kleinen, dunklen Kryst. neben einem unlösl., purpurfarbenen Salze ab, das durch nochmaliges Behandeln mit H_2O entfernt wird. Die Kryst. haben das SG. 1,389 bei 15°.

$2V_2O_4, 4V_2O_5, 5K_2O + H_2O$. SG. 1,213, unlösl.

Vanadin und Natrium.

Natriumdihypovanadat $Na_2V_4O_9 + 7H_2O$, wie das Ka-Salz erhalten. Braune Krystallschuppen, in H_2O llösl., in NaOH schwerlösl. (Crow, Soc. 30. 459).

Natriummetavanadat $NaVO_3$. H_2O-frei von Roscoe (Suppl. 8. 107) durch Einleiten von CO_2 in Natriumpyrovanadat erhalten. Norblad (Gmelin-Kraut 1876) tropft in heisses, wässeriges Natriumtetravanadat unter Umrühren verd. Natronlauge, bis die rothe Flüss. sich nach dem Kochen entfärbt, und dampft ein. Kleine strohgelbe, anscheinend monokline Prismen, welche leicht schmelzen und zu einer gelben, kryst. Masse erstarren. Das H_2O-haltige Vanadat mit $2H_2O$ erhält man durch Verdunsten der konz. Lsg. des H_2O-freien Salzes über H_2SO_4. Harte, luftbeständige Warzen, welche über H_2SO_4 alles H_2O verlieren. Schmilzt leicht und zeigt beim Erstarren ein ähnliches Erglühen wie die Vanadinsäure. Das geschmolzene Salz löst sich langsam in H_2O (Norblad). Durch Auflösen gleicher Aequivalente V_2O_5 und NaOH erhält man bei langsamer Verdunstung durchsichtige, halbkugelige Warzen oder sternförmig gruppirte Nadeln von $NaVO_3 + 4H_2O$. Aus der Mutterlauge erhält man ein Salz mit 5 Mol. H_2O (Ditte).

Natriumpyrovanadat $Na_4V_2O_7$ bildet sich beim Schmelzen von V_2O_5 mit überschüssigem Na_2CO_3 vor dem später entstehenden Orthosalz, und wird bei Anwendung von 1 At. V_2O_5 auf 2 At. Na_2CO_3 allein erhalten. Durch Zersetzung von orthovanadinsaurem Natrium in wässeriger Lsg. beim Kochen. Aus der Lsg. fällt Weingeist das Salz als Oel. Wird das nebenbei entstehende Natron durch Umkryst. entfernt, so fällt das Salz kryst. aus (Roscoe, Suppl. 8. 104). $Na_4V_2O_7$ kryst.

mit $18H_2O$ aus einer Lsg. von V_2O_5 oder tetravanadinsaurem Natrium in überschüssigem Natron beim Abdampfen (Norblad). Mit Weingeist gefällt, perlmutterglänzende Schuppen. Verliert bei 100° 48,5% (17 At.), bei 140° alles H_2O. Kryst. hexagonal (Rammelsberg). Die bei 60° ges. Lsg. scheidet beim Erkalten weisse, glänzende Nadeln von $Na_4V_2O_7 + 8H_2O$ ab.

Natriumorthovanadat Na_3VO_4 wird durch Schmelzen von V_2O_5 mit Na_2CO_3 unter Entweichen von 3 At. CO_2 erhalten (Czudnowicz, P. A. **120**. 34) und aus der wässerigen Lsg. durch Weingeist in Kryst. gefällt. In H_2O mit alkalischer Reaktion lösl. Nach Rammelsberg (A. B. **1883**. 3) bildet das Salz feine Nadeln von der Zusammensetzung $Na_3VO_4 + 16H_2O$. Beim Schmelzen von 3 At. Na_2CO_3 mit 2 At. V_2O_5 soll sich $Na_6V_4O_{13}$ bilden (Carnelly, J. **1873**. 280). Das Orthovanadat $Na_3VO_4 + 12H_2O$, isomorph mit dem Kaliumorthophosphat, wird nach H. Baker (Soc. **47**. 209) erhalten, wenn man überschüssige Natronlauge zu einer Lsg. von Natriumpyrovanadat zufügt, oder indem man V_2O_5 mit Na_2CO_3 glüht und das Produkt aus verd. Natronlauge kryst. Hexagonale Prismen. Man hat auch Salze mit 10 oder 8 Mol. H_2O erhalten.

Natriumtetravanadat $Na_2V_4O_{11} + 9H_2O$. Darstellung wie das Kaliumsalz, wobei ein grosser Ueberschuss von Essigsäure zu vermeiden ist, weil sich sonst V_2O_5 abscheidet (Berzelius, v. Hauer). Bei langsamem Verdunsten grosse, orangerothe Kryst., verwittert an der Luft und wird dabei gelb (Berzelius). Bei etwa 200° verliert es alles H_2O, wird rostbraun und schmilzt bei Glühhitze, llösl. in K_2O (Norblad). Heisses H_2O zersetzt die Kryst. unter Abscheidung eines übersauren Salzes.

$\mathbf{Na_2V_4O_{11} + 5H_2O}$ stellt Ditte (C. r. **104**. 902, 1061, 1168) durch Kochen einer Lsg. von Na_2CO_3 mit etwas mehr als einem Aequivalent V_2O_5 dar. Beim Verdunsten im Vakuum hellgelbe bis rothe, durchsichtige Kryst. Setzt man wenig Essigsäure zu der Lsg. des neutralen Vanadats, so wird sie roth und man erhält

$\mathbf{Na_2V_4O_{11} + 10H_2O}$, granatrothe Nadeln.

$\mathbf{Na_4V_6O_{16} + 18H_2O}$, sechsseitige Tafeln.

Natriumhexavanadat $Na_2V_6O_{16} + 3H_2O$, durch Sättigen von Natronlauge in der Hitze mit V_2O_5 erhalten; orangerothe, goldglänzende Blättchen. Alle diese Salze verlieren beim Erhitzen ihr H_2O, schmelzen bei höherer T. und erstarren zu einer dunklen Krystallmasse, die sehr llösl. in H_2O ist (Ditte l. c.). Ein Salz mit 9 Mol. H_2O ist von Norblad erhalten worden.

Tetranatriumvanadat $Na_8V_2O_9 + 30H_2O$. Man verdampft eine Lsg. von V_2O_5 in Natronlauge mit grossem Ueberschuss von NaOH; weisse, glänzende Nadeln.

$\mathbf{2Na_2O, 2V_2O_4V_2O_5 + 13H_2O}$ wird durch Reduktion von V_2O_5 durch wässerige SO_2 unter Zusatz von kleinen Mengen H_2SO_4 erhalten. Nachdem durch Kochen sämmtliches SO_2 entfernt ist, fügt man noch eine Lsg. von V_2O_5 in überschüssigem NaOH hinzu, macht alkalisch und säuert nach einiger Zeit mit Essigsäure an. Aus dem Filtr. wird durch Zusatz einer ges. Lsg. von Natriumacetat das Salz in schwarzen, glänzenden, hexagonalen Prismen gefällt, die bei 15° das SG. 1,327 besitzen.

Vanadin und Lithium.

Lithiummetavanadat $LiVO_3 + 2H_2O$, beim Kochen äquivalenter Mengen gelöster V_2O_5 und Li_2CO_3 (Ditte, C. r. **104**. 1168); Nadeln.

Lithiumtetravanadat $Li_2V_4O_{11} + 12H_2O$ entsteht durch Ansäuern der neutralen Lsg. mit Essigsäure. Beim Verdunsten im Vakuum scheiden sich schöne, rothe, glänzende Kryst. aus. Aus der in der Hitze konz. Lsg. bilden sich orangerothe Blättchen mit 8 Mol. H_2O.

$\mathbf{Li_4V_6O_{17} + 16H_2O}$ entsteht durch Kochen von Li_2CO_3 mit überschüssiger V_2O_5. Man versetzt mit einigen Tropfen Essigsäure und konz. stark. Erst nach einigen Tagen bilden sich orangerothe Kryst. Die sauren Salze verlieren ihr H_2O, ohne zu schmelzen, und färben sich dunkelbraun.

Lithiumpyrovanadat $Li_4V_2O_7 + 6H_2O$ scheidet sich aus der mit LiOH alkalisch gemachten Lsg. des Lithiummetavanadats in weissen, seideglänzenden Nadeln ab, die ihr Krystallwasser beim Erhitzen verlieren, dann schmelzen und zu einer glänzenden, aus H_2O-freiem Salz bestehenden Masse erstarren.

Lithiumorthovanadat Li_3VO_4 entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. Li_2CO_3; gelbes, unlösl. Pulver (Rammelsberg, A. B. **1883**. 3); wird auch aus der Mutterlauge des vorigen als eine schwer von derselben zu trennende Krystallmasse erhalten.

Tetralithiumvanadat $Li_8V_2O_9 + H_2O$ erhält man durch Eintragen einer mit V_2O_5 ges. Lsg. von Li_2CO_3 in einen grossen Ueberschuss heisser, ges. Lsg. von LiOH. Weisser, feinkryst. Niederschlag, der bei längerem Verweilen in der Mutterlauge 14 Mol. H_2O enthält.

Vanadin und Ammonium.

Ammoniumvanadicovanadinat $(NH_4)_2V_{10}O_{24}$ oder $(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 2VO_2 + 8H_2O$ wird durch Zusatz einer Lsg. von VO_2 zu einer solchen von Ammoniumvanadat in feinen, grünen Kryst. erhalten und ist in kaltem und warmem H_2O wlösl. Gibbs (Am. Ac. Proc. **21**. 50).

Ammoniumdihypovanadat $(NH_4)_2V_4O_9 + 3H_2O$. Man fügt zu der gelinde erw. Lsg. eines Vanadindioxydsalzes überschüssiges NH_3, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und lässt die Flüss. in einem gut verschlossenen Gefässe langsam erkalten, wo sich das Salz als braunes Krystallpulver abscheidet. In H_2O mit brauner Farbe lösl., durch NH_3 wieder fällbar, an der Luft leicht oxydirbar (Crow, Soc. **30**. 460; Berzelius).

Ammoniummetavanadat $(NH_4)VO_3$. Darstellung siehe bei Gewinnung von Vanadinverbindungen. Aus V_2O_5 und überschüssigem NH_3 erhalten. Ist unlösl. in ges. NH_4Cl-Lsg. (Ditte, C. r. **102**. 918). Dient daher zur quantitativen Bestimmung des V. In 1 l kaltem H_2O lösen sich 10 g, in heissem H_2O 64 g, aber theilweise in bereits zersetztem Zustande. Berzelius unterscheidet weisses und gelbes

NH_4-Salz. Das weisse ist ein farbloses Krystallmehl, zuweilen grössere Kryst., anscheinend isomorph mit dem H_2O-freien metavanadinsauren Kalium (Norblad). Färbt sich bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von etwas NH_3 citronengelb, dann rostbraun (Berzelius). Im O-Strome erh., bildet das Salz reine V_2O_5 (Roscoe). Die wässerige Lsg. gibt mit Galläpfelaufguss eine schwarze Flüss. (Tinte), die aber bei langjährigem Stehen verblasst. Gallussäure verhält sich ähnlich, doch entsteht hier auch ein Niederschlag (Wagner, D. **223**. 633). Pyrogallussäure gibt eine tiefschwarzblaue Flüss. ohne Niederschlag, als Tinte verwendbar (Böttger, Ch. C. **1873**. 514). Das gelbe Salz erhält Berzelius durch Digeriren der V_2O_5 in verschlossenem Gefässe mit NH_3; gelbe Kryst., in kaltem H_2O lösl. und daraus durch Weingeist fällbar. Dient in der Anilinschwarz- und Schwarzfärberei, zur Herstellung von Merktinte.

Ammoniumsesquivanadat $(NH_4)_4V_6O_{17}$ erhält man aus V_2O_5 und neutralem Ammoniumoxalate in rubinrothen Kryst., die je nach der T. 4 oder 6 Mol. H_2O enthalten.

Ammoniumtetravanadat $(NH_4)_2V_4O_{11} + 3H_2O$. Man versetzt die kochend ges. Lsg. des neutralen Vanadats mit einigen Tropfen Essigsäure und verdampft die granatrothe Lsg. im Vakuum. Granatrothe Kryst. mit goldigem Reflex. Grundform ein schiefrhombisches Prisma. Bei starkem Erhitzen entweicht alles NH_3. Die Verbindung ist llösl. in H_2O, setzt aber nach längerem Stehen gelbe Blättchen des Trivanadats ab (Ditte). Berzelius sättigt wässeriges NH_3 in einer verschlossenen, erw. Flasche mit V_2O_5 und lässt die Lsg. verdunsten. Guyard dampft bei 50 bis 60° ein. Nach v. Hauer (A. W. **21**. 337) und Norblad enthält das Salz 4 Mol. H_2O; vergl. Rammelsberg (A. B. **1883**. 3).

Gelbes Ammoniumhexavanadat $(NH_4)_2V_6O_{16}$ bildet sich beim Kochen einer Lsg. eines neutralen Vanadats, oder beim Erwärmen des Divanadats in kleinen, durchsichtigen, achteckigen Plättchen, wlösl. in kaltem und heissem H_2O. Die kochende Lsg. enthält nur 1,5 g im Liter. Bildet sich am raschesten bei der Einwirkung von Essigsäure auf das neutrale Ammoniumvanadat.

Rothes Ammoniumhexavanadat $(NH_4)_2V_6O_{16}+5H_2O$. Man fügt einige Tropfen Essigsäure zu einer kalt ges. Lsg. des neutralen Salzes, löst die rothe Fällung durch Zusatz von mehr Essigsäure und verdunstet die dunkelrothe Flüss. über H_2SO_4; dunkelrothe, undurchsichtige Kryst., unlösl. in H_2O.

Kaliumammoniumvanadat $K_2V_4O_{11} + (NH_4)_2V_6O_{16} + 9H_2O$. Man setzt zu einer stark mit Essigsäure versetzten Lsg. von Ammoniumvanadat eine verd. kalte, ebenfalls essigsaure Lsg. von Kaliumsilikat und verdampft im Vakuum; rothe Prismen.

Natriumammoniumvanadat $Na_2V_4O_{11} + (NH_4)_4V_4O_{11} + 15H_2O$ entsteht bei Anwendung von Natriumsilikat in Blättchen (Ditte, C. r. **104**. 1844).

$2V_2O_4, 2V_2O_5(NH_4)_2O + 14H_2O$ wird durch Reduktion einer ammoniakalischen Vanadinsäurelsg. neben Vanadindioxyd erhalten. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Hinzufügen des gleichen Vol. Alk. scheidet sich das Salz in schwärzlichgrünen Kryst. aus. Versetzt man die am-

moniakalische Lsg. mit NH_4Cl und erw. gelinde, so erhält man das unlösl. Salz: $2V_2O_4, 4V_2O_5, 3(NH_4)_2O + 6H_2O$ in kleinen, purpurfarbenen Blättchen. SG. 1,335.

Vanadin und Calcium.

Calciummetavanadat $Ca(VO_3)_2 + 4H_2O$ erhält man aus Kaliummetavanadat und $CaCl_2$ durch freiwillige Verdunstung der Lsg.

Vierdrittelsaures Salz $Ca_3V_8O_{23} + 15H_2O$ wird aus gleichen Aequivalenten Kaliumdivanadat und $CaCl_2$ mit einem Ueberschuss von Essigsäure gewonnen; rothe Täfelchen (Manasse, A. ch. **240.** 23). Das zweifachsaure Salz hat nach Manasse die Formel $Ca_4V_4O_{11} + 6H_2O$, ein siebendrittelsaures Salz $Ca_3V_{14}O_{38} + 7H_2O$, wahrscheinlich ein Gemenge, scheidet sich als rothes Pulver aus der heissen, wässerigen Lsg. des vorher beschriebenen Salzes aus. Achtdrittelsaures Salz $Ca_3V_{16}O_{43} + 26H_2O$ bildet rothe Kryst. und entsteht, wenn man eine mit Essigsäure versetzte Lsg. mit äquivalenten Mengen Kaliumvanadat und $CaCl_2$ verdampft.

Calciumpyrovanadat $Ca_2V_2O_7 + 2H_2O$ bildet nach Ditte (C. r. **104.** 1705) farblose Nadeln.

Calciumtetravanadat $CaV_4O_{11} + 9H_2O$ durch Wechselzersetzung von $CaCl_2$ und tetravanadinsaurem Ammonium erhalten.

Calciumhexavanadat $CaV_6O_{16} + 12H_2O$ bildet goldglänzende Kryst.

Calciumkaliumvanadat $CaK_8V_{20}O_{55} + 22H_2O$ kryst. aus der Mutterlauge nach dem Verdampfen mit Essigsäure in goldbraunen Schuppen.

Calciumvanadat und Chlorcalcium $Ca_3(VO_4)_2, CaCl_2$ oder $Ca(CaCl)VO_4$, Calciumvanadinwagnerit. Von Hautefeuille (C. r. **103.** 600; **104.** 501) durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit einem Ueberschuss von $CaCl_2$ und Behandeln der Schmelze mit H_2O in diamantglänzenden, rhombischen Kryst. erhalten. SG. 4,01.

Vanadin und Strontium.

Strontiummetavanadat $Sr(VO_3)_2 + 4H_2O$ durch Wechselzersetzung von Chlorstrontium und Ammoniummetavanadinat erhalten (Norblad); monokline Prismen, luftbeständig, verliert neben Vitriolöl 9,20%, im Vakuum 15,67%, bei 280° alles H_2O, schmilzt bei schwacher Glühhitze zum dunkelbraunen Glase, in kaltem H_2O wlösl.

Dreiviertelsaures Salz $Sr_3V_8O_{23} + 14H_2O$, scheidet sich nach Manasse (Ch. C. **1886.** 773; A. ch. **240.** 23) in rothbraunen Kryst. aus, wenn man eine warme, verd. Kaliumdivanadatlsg. mit überschüssigem Chlorstrontium und etwas Alk. versetzt und verdunsten lässt. $Sr_4V_{14}O_{39} + 30H_2O$, zuerst von Norblad, dann von Manasse dargestellt, entsteht auf Zusatz von Alk. zu einer warmen, verd. Lsg. äquivalenter Mengen Kaliumdivanadat und Chlorstrontium. Wird durch heisses H_2O unter Abscheidung von SrV_2O_6 zersetzt. Aus der filtr. Flüss. fällt Alk. vierfachsaures Salz $SrV_8O_{21} + 11H_2O$ als gelbrothes

Pulver. $S_3V_2O_8$ wurde von Ditte (C. r. **96**. 1048) durch Erhitzen von V_2O_5 mit Jodnatrium und etwas Jodstrontium in schwach gelb gefärbten Blättchen erhalten.

Strontiumkaliumvanadate werden nach Manasse (l. c.) durch Kryst. gemischter konz. Lsgn. von Kaliumdivanadat und $SrCl_2$ erhalten. Der H_2O-Gehalt derselben steigt mit der Konzentration der Lsgn. $K_2Sr_3V_{14}O_{39} + 20H_2O$, rothgelbe, rhombische Blättchen; $K_2Sr_3V_{14}O_{39} + 30H_2O$, gelbe bis dunkelrothe, monokline Prismen; $K_4Sr_2V_{14}O_{39} + 18H_2O$, röthliche Nadeln und Prismen.

Strontiumtetravanadat $SrV_4O_{11} + 9H_2O$ erhält man durch Vermischen heisser Lsgn. von tetravanadinsaurem Natrium und $SrCl_2$ (v. Hauer, A. W. **21**. 349; **39**. 451); goldgelbe Kryst., lösl. in H_2O (Berzelius), rothe Kryst. von der Form des tetravanadinsauren Natriums (v. Hauer). Anhaltendes Behandeln mit H_2O zersetzt es unter Abscheidung eines gelben, unlösl. Rückstandes (v. Hauer).

$\mathbf{SrV_6O_{17} + 27H_2O}$. Man versetzt eine schwach essigsaure Lsg. von tetravanadinsaurem Natrium mit $SrCl_2$ und erh. zum Sieden, filtr., konz. das tiefrothe Filtr. in gelinder Wärme und kryst. aus stark essigsaurem H_2O um (v. Hauer). Grosse, luftbeständige Kryst.

Vanadin und Baryum.

Baryumdihypovanadat $BaV_4O_9 + 5H_2O$ entsteht als brauner Niederschlag bei Zusatz von Barytwasser zu wässerigem Divanadylchlorid bis zur alkalischen Reaktion (Crow, Soc. **30**. 460).

Baryummetavanadat $Ba(VO_3)_2 + H_2O$, durch Fällen von Ammoniummetavanadat mit $BaCl_2$ als gelblichweisses Pulver neben schönen, rothen Kryst. erhalten (Manasse, J. B. **1886**. 466). Verliert bei gelindem Glühen (Berzelius), bei 190 bis 200° (Norblad) das H_2O und ist dann heiss gelb, erkaltet weiss; wlösl. in H_2O.

Fünfdrittelsaures Salz $Ba_3V_{30}O_{28} + 19H_2O$ wird durch Fällung von zweifachvanadinsaurem Kalium mit lösl. Ba-Salz erhalten. Rothgelbe Kryst., oft Baryummetavanadat enthaltend (Manasse l. c.).

Baryumpyrovanadat $Ba_2V_2O_7$, dem Calciumsalz ähnlicher Niederschlag; etwas in H_2O lösl. (Roscoe).

$\mathbf{Ba_3V_{10}O_{28} + 19H_2O}$, durch Vermischen einer Lsg. von $BaCl_2$ mit divanadinsaurem Kalium erhalten. Bei Anwendung einer verd. Kalisalzlsg. entsteht ein gelber Niederschlag, der durch etwas Essigsäure zu lösen ist (v. Hauer, A. W. **21**. 344; J. **39**. 451). Bei konz. Lsg. gelbe, kurz prismatische Kryst., bei langem Stehen der Mutterlaugen grosse, monokline Prismen (v. Hauer). Verliert beim Stehen neben konz. H_2SO_4 13,17%, im Vakuum 15,07%, bei wochenlangem Erhitzen auf 100° 16,74% (Norblad), beim Glühen alles H_2O. 1 Thl. löst sich langsam in 5200 Thln. H_2O von 20 bis 25°. Siedendes H_2O zersetzt es. Norblad erhielt aus obiger Mutterlauge $4BaO, 5V_2O_5 + 24H_2O$. Manasse hat es nicht erhalten können.

$\mathbf{Ba_2V_6O_{17} + 14H_2O}$, durch Erhitzen von V_2O_5 mit Bromnatrium und etwas $BaBr_2$ erhalten; orangerothe Prismen (Ditte, C. r. **96**. 1048).

Vanadin und Magnesium.

Magnesiummetavanadat $Mg(VO_3)_2 + 6H_2O$, von Ditte (C. r. **104**. 1705) aus Lsg. von V_2O_5 und basischem Magnesiumkarbonat erhalten; durchsichtige Krystallwarzen.

Anderthalbfachsaures Salz $2(Mg_2V_6O_{17}) + 19H_2O$ scheidet sich aus heisser Lsg. von Kaliumdivanadat mit etwas überschüssigem $MgSO_4$ ab; trikline Kryst., schwer lösl. in H_2O (Manasse).

Fünfdrittelsaures Salz $Mg_3V_{10}O_{28} + 28H_2O$ wird nach Suguira und Baker (Soc. 35. 715) durch Kochen von Magnesia alba mit H_2O und amorpher V_2O_5 und Versetzen der farblosen Lsg. mit Essigsäure erhalten. Die Flüss. liefert dunkelbraune und röthliche Kryst. von gleicher Zusammensetzung. Erstere haben das SG. 2,199 bei 18°, die anderen 2,167 bei 18°.

Magnesiumtetravanadat $MgV_4O_{11} + 9H_2O$, aus einer heissges. Lsg. von Ammoniumvanadat mit überschüssigem $MgCl_2$ und Essigsäure erhalten; durchsichtige, rothe Kryst.

Vanadin und Zink.

Zinkmetavanadat $Zn(VO_3)_2 + 2H_2O$, von Ditte (l. c.) beim Kochen einer Mischung von Zinknitrat und Ammoniumvanadat erhalten; durchsichtige, gelbe Würfel oder Rhomboëder.

Zinkpyrovanadat $Zn_2V_2O_7$ wird wie das Baryumsalz erhalten; orangerothe Prismen. C. Radau (A. **251**. 114 bis 157) hat folgende Doppelsalze hergestellt: Fünfdrittel-Salz $K_2O, 2ZnO, 5V_2O_5 + 16H_2O$; hellrothe, asymmetrische Kryst.; Siebendrittel-Salz $2(K_2O, 7V_2O_5 + 22\frac{1}{2}H_2O + 3(4ZnO, 7V_2O_5 + 22\frac{1}{2}H_3O)$, rothe Kryst.

Vanadin und Cadmium.

Cadmiummetavanadat $Cd(VO_3)_2$, feine, durchsichtige, schwachgelbe Nadeln, analog dem Baryumsalz erhalten (Ditte).

Cadmiumhexavanadat $CdV_6O_{16} + 2H_2O$ wird durch Kochen der gemischten, mit Essigsäure versetzten Lsgn. von NH_4-Salz mit Cadmiumnitrat erhalten; rothe, glänzende Kryst. Durch Mischen von Kaliummetavanadat und Cadmiumsulfat erhielt C. Radau (l. c.) einen gelbweissen Niederschlag $2K_2O + 7CdO + 5V_2O_5 + 2H_2O$. Ausserdem wurden die Salze, $K_2O, CdO, 3V_2O_5 + 9H_2O$ in braunrothen Krystallnadeln und $(3K_2O, 5V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O) + (3CdO, 5V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O)$ in orangerothen Kryst. erhalten.

Vanadin und Blei.

Bleimetavanadat $Pb(VO_3)_2$ durch Fällen von Bleizucker mit einem Metavanadat erhalten.

Bleipyrovanadat $Pb_2V_2O_7$ entsteht beim Fällen einer mit Essigsäure angesäuerten Bleinitratlsg. mit Ammoniumvanadat; gelbe, spindelförmige Kryst., findet sich zinkhaltig als Descloïzit.

Bleiorthovanadat $Pb_3(VO_4)_2$, unlösl., weisser Niederschlag, durch Bleizuckerlsg. in Natriumorthovanadat erzeugt.

Bleitetravanadat PbV_4O_{11}, kleine, durchsichtige, gelbe Kryst. (Ditte).

Vanadin und Kupfer.

Kupferpyrovanadat $Cu_2V_2O_7 + 3H_2O$ durch Fällen einer sehr verd. $CuSO_4$-Lsg. mit Ammoniumvanadat erhalten. Der Niederschlag löst sich bei erhöhter T., ist aber beständig, wenn Metallsalz im Ueberschuss vorhanden ist. Durchsichtige Blättchen, welche getrocknet wie Musivgold an den Fingern haften. Bekannt ist auch das Salz $(K_2O, 3V_2O_5 + 11\frac{1}{2} H_2O) + 2(CuO, 3V_2O_5 + 11\frac{1}{2} H_2O)$.

Vanadin und Silber.

Silberorthovanadat Ag_3VO_4, durch Fällen einer frischbereiteten Lsg. des Na-Salzes mit $AgNO_3$ erhalten; orangerother Niederschlag, in NH_3 und HNO_3 lösl.

Silberpyrovanadat $Ag_4V_2O_7$ wird nach Ditte (l. c.) erhalten, wenn man den gelben, aus Ammoniumvanadat und $AgNO_3$ erhaltenen Niederschlag in schmelzendem $AgNO_3$ löst; goldglänzende Blättchen, beim Verdunsten ihrer ammoniakalischen Lsg. über H_2SO_4 entstehen Krystallwarzen von $6AgVO_3, 4NH_3 + 2H_2O$.

Vanadin und Mangan.

Manganopyrovanadat $Mn_2V_2O_7$, grosse, braune, glänzende Nadeln, welche wie das Baryumsalz erhalten werden (Ditte).

Manganometavanadat $Mn(VO_3)_2 + 4H_2O$ wurde durch Fällen einer heissen Lsg. von Kaliummetavanadat mit Mangansulfat in geringem Ueberschuss erhalten. Rothbrauner Niederschlag, in kaltem H_2O wlösl. (C. Radau l. c.).

Kaliummanganometavanadinat $2KVO_3 + 7Mn(VO_3)_2 + 25H_2O$ entsteht, wenn man obige Lsgn. konz. und in der Kälte zusammenbringt; voluminöser, ockerbrauner Niederschlag. Löst man diesen Niederschlag in viel H_2O und lässt kryst., so entstehen dunkelrothbraune Kryst. von $2KVO_3, 4H_2O + 11(MnV_2O_6 + 4H_2O)$. Ausserdem kennt man noch

ein vierdrittelsaures Salz ($3K_2O, 4V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O + 3(3MnO, 4V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O)$ und fünfdrittelsaures Salz ($K_2O, 2MnO, 5V_2O_5 + 16H_2O$) (C. Radau).

Vanadin und Kobalt.

Kobaltmetavanadat $Co(VO_3)_2 + 3H_2O$ erhält man durch Fällen von Ammoniumvanadat mit überschüssigem und schwach mit HNO_3 angesäuertem Kobaltnitrat (Ditte). Der Niederschlag entsteht erst beim Erwärmen. Granatrothe, rombische Prismen, llösl. in H_2O. Nach Radau (l. c.) ist Ditte's Kobaltsalz ein saures Salz. Ersterer beschreibt das fünfdrittelsaure Doppelsalz $K_2O, 2CoO, 5V_2O_5 + 16\frac{1}{2}H_2O$ (rothgelber Niederschlag) und siebenviertelsaure Salz $K_2O, 3CoO, 7V_2O_5 + 21H_2O$.

Vanadin und Nickel.

Nickeltetravanadat $NiV_4O_{11} + 3H_2O$, wie die Kobaltsalze darzustellen. Kryst. aus der Mutterlauge nach Abscheidung von $Ni(VO_3)_2$; grünbraune Kryst. Auf trockenem Wege ist auch $Ni_3V_2O_8$ erhalten worden.

Kaliumnickelmetavanadat $(2KVO_3 + 4\frac{1}{2}H_2O) + 5(NiV_2O_6 + 4\frac{1}{4}H_2O)$. Man mischt kalte Lsgn. von Kaliumetavanadat mit Nickelsulfat; grüner, kryst. Niederschlag. Es sind noch bekannt: fünfviertelsaures Salz ($K_2O, 3NiO, 5V_2O_5 + 17H_2O$); fünfdrittelsaures Salz $K_2O, 2NiO, 5V_2O_5 + 16\frac{1}{2}H_2O$ und siebenviertelsaures Salz ($4K_2O, 7VO_5 + 23H_2O + 2[NiO, 7V_2O_5 + 23H_2O]$) (Radau).

Vanadin und Molybdän.

Vanadinmolybdänsäure $V_2O_5 . 8MoO_3 . 5H_2O$ wird durch Kochen von Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser, welches einen Ueberschuss an HNO_3 enthält, erhalten. Röthlicher Niederschlag, welcher allmählich in feine, orangerothe Nadeln übergeht.

Molybdänvanadinsäure und ihre Salze lassen sich nach Gibbs (2 Proc. Am. Acad. **18**. 232; Am. **4**. 377; **5**. 361, 391; Ch. N. **48**. 155) durch Auflösen von V_2O_5 in molybdänsauren Alkalien oder durch Erhitzen von vanadinsauren Salzen mit molybdänsauren Salzen erhalten. Es wurden dargestellt: $6MoO_3, V_2O_5, 2(NH_4)_2O + 5H_2O$, zitronengelbe, octaëdrische Kryst.; $16MoO_3, 2V_2O_5, 5BaO + 29H_2O$, körnige, gelbe Kryst.; $18MoO_3, V_2O_5, 8(NH_4)_2O + 15H_2O$, tafelförmige, grüne Kryst.

$\mathbf{4MoO_3, 2V_2O_5, 3(NH_4)_2O + 9H_2O}$, seideglänzende Nadeln (Ditte, C. r. **102**. 1019).

$\mathbf{14MoO_3, 8V_2O_5, P_2O_5, 8(NH_4)_2O + 50H_2O}$; rubinrothe, octaëdrische Kryst.

$\mathbf{48MoO_3, V_2O_5, 2P_2O_5, 7(NH_4)_2O + 30H_2O}$; orangeroth.

$\mathbf{28MoO_3, 4V_2O_5, VO_2, 11(NH_4)_2O + 20H_2O}$; grüngelbe Kryst. (Gibbs).

Vanadin und Wolfram.

Wolframvanadinsäuren. $10WoO_3, V_2O_5, 6H_2O + 16H_2O$, schwefelgelbe, kryst. Masse, und $18WoO_3, V_2O_5, 6H_2O + 30H_2O$, kryst. Nadeln, Ammoniumsalz: $5WoO_3, V_2O_5, 4(NH_4)_2O + 13H_2O$, orangegelbe Krusten, nach A. Rosenheim $7(NH_4)_2O.14WO_3.4V_2O_5 + 16H_2O$. A. Rosenheim (A. **251**. 197 bis 234) hat die Gibbs'schen Wolframvanadinsäuren nicht erhalten können, wohl aber eine Säure $8H_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 24aq$ und einige Salze derselben. Er stellt die freie Säure durch Kochen einer Mischung von wolframsaurem und vanadinsaurem Baryum im Verhältniss von $1V_2O_5.4WO_3$ dar und fällt den Baryt mit H_2SO_4. Blättrige, tiefviolette, in H_2O schwerlösl. Masse. Die Salze dieser Säure erhält Rosenheim durch Einwirken von Vanadinsäurehydrat auf die Wolframate: $3R_2O.7WO_3$ (R = K, Na, NH_4, Ba, Ag). Dargestellt wurden: $8Na_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 48aq$; $8K_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 24aq$; $8(NH_4)_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 4aq$; $8BaO.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 44aq$; $8Ag_2O.16WO_3.4V_2O_5 9H_2O + 4aq$. Meist hellorangefarbene Kryst. Als sekundäre Produkte erhielt Rosenheim noch rubinrothe Verbindungen, von denen das Salz $4BaO.12WO_3.4V_2O_5 + 41$ aq. untersucht worden ist. C. Friedheim (B. **1890**. 1505) hält $2Na_2O.4WO_3.V_2O_5 + 14H_2O$ für das Doppelsalz Natriummetawolframvanadat oder auch für eine Doppelverbindung von 3 Mol. Metawolframat und 2 Mol. Natriumtrivanadat $[3(Na_2O.4WO_3) + 2(Na_2O, 3V_2O_5]$. Durch Einwirken der V_2O_5 auf Parawolframate erhielt C. Friedheim $4K_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 + 30H_2O$; $4(NH_4)_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 + 30H_2O$ (octaëdrisch); $2(NH_4)_2O, 4WO_3, V_2O_5 + 3H_2O$; $4BaO, 12WO_3, 3V_2O_5 + 30H_2O$ und $2BaO, 4WO_3, V_2O_5 + 13H_2O$. Durch Einwirken von V_2O_5 auf normales Wolframat: $2Na_2O, 3WO_3, 2V_2O_5 + 20H_2O$, nach C. Friedheim (l. c.) ein Doppelsalz von Natriumtriwolframat und Natriumdivanadat ($Na_2O, 3WO_3 + Na_2O, 2V_2O_5 + 20H_2O$). Ausserdem wurde ein Sesquivanadat, $2Na_2O, 3V_2O_5 + 15H_2O$ erhalten, nach Rammelsberg 16, nach Norblad $9H_2O$ enthaltend. Von Wo-Verbindungen, in denen zwei verschiedene Pentoxyde, z. B. P_2O_5 und V_2O_5, vorkommen, existiren $60WoO_3, 3P_2O_5, V_2O_5, 10(NH_4)_2O + 60H_2O$, citronengelber, kryst. Niederschlag; $16WoO_3, 3V_2O_5, P_2O_5, 5(NH_4)_2O + 37H_2O$, granatrothe, octaëdrische Kryst.; $60WoO_3, 3P_2O_5, 2V_2O_5, 18BaO + 114H_2O$, octaedrische, morgenrothe Kryst.; $18WoO_3, 4V_2O_5, 3P_2O_5, 8K_2O + 32H_2O$, orangerother, kryst. Niederschlag; $7WoO_3, V_2O_5, P_2O_5, 3K_2O + 11H_2O$, braune, körnige Kryst. Gibbs beschreibt ferner die Verbindungen $12WoO_3, 2V_2O_5, 3VO_2, 6(NH_4)_2O + 12H_2O$, dunkelrothe Octaëder; $60WoO_3, 3P_2O_5, V_2O_5, VO_2, 18BaO + 150H_2O$, dunkelgrüne, reguläre Octaëder.

Gadebusch.

Tantal.

Ta; AG. 182; MG. 364; W. 5.

Geschichtliches. Siehe Niob. Von Eckeberg (1802) als ein neues Metall im Tantalit von Kimito in Finnland und im Yttrotantalit von Ytterby in Schweden entdeckt (Scher. J. 9. 547; Cr. A. **1803**. 1; Klapproth, Beitr. 5. 1; Berzelius, Afhandl. i. Fys. Kem. och Min. **4**. 148, 252, 262; **6**. 237; P. A. **4**. 6; H. Rose, P. A. **15**. 145; **63**. 317; **69**. 118; **73**. 313, 455; **74**. 285; **90**. 456; **99**. 65, 481 und 575; **100**. 146, 417 und 551; **101**. 11; **102**. 55, 289; Rammelsberg, P. A. **144**. 56, 191; **150**. 198; Hermann, J. pr. **38**. 95; **40**. 477; **50**. 497; **65**. 54; **68**. 65; **70**. 193; **103**. 416; **113**. 66; Marignac, A. ch. [4] 9. 251).

Vorkommen. Siehe Niob. Im Tantalit $Fe(Ta,Nb)_2O_6$ neben Niobsäure und Zinnsäure, und im Yttrotantalit (schwarz); $R_2(TaNb)_2O_7$ [R=Y, Er, Ce, Ca, Fe] (Nordenskjöld), im Fergusonit. Nach Rammelsberg's Untersuchungen enthalten Tantalite:

	SG.	Ta_2O_5	Nb_2O_5	TiO_2	SnO_2	FeO	MnO
Tantalit von Hakassari, Finnland	7,384	76,34	7,54	—	0,70	13,90	1,42
„ „ Rosendal	7,277	70,53	13,14	—	0,82	14,30	1,20
„ „ Kimito	7,272	69,97	12,26		2,94	—	—
„ „ Broddbo	6,311	49,64	29,27		2,49	13,77	2,88

Geglühter Yttrotantalit	SG. 5,425	Geglühter Fergusonit	Geglühter Yttrotantalit	SG. 5,425	Geglühter Fergusonit
Nb_2O_5	13,15	6,40	CeO	2,37	2,05
Ta_2O_5	49,36	45,13	CaO	6,12	0,61
WO_3	2,52	0,15	FeO	4,06	0,74
SnO_2	1,19	0,48	UO_2	1,72	2,62
YO	11,23	25,25	LaO	—	5,31
ErO	7,16	9,96			

Darstellung. Durch Erhitzen des Fluortantalkaliums mit K in einem eisernen Tiegel und Ausziehen des gebildeten Fluorkaliums mit H_2O (Berzelius, P. A. 4. 10). Nach Rose (P. A. 99. 65) erh. man 3 Thle. Fluortantalnatrium mit 1 Thl. Na in einem gut bedeckten Tiegel. Die Reduktion erfolgt unter Feuererscheinung, und das Ta bleibt beim Eintragen der Schmelze in H_2O als schwarzes Pulver zurück. Man wäscht zuerst mit H_2O und dann mit Weingeist aus. Bei Anwendung einer Decke von KCl entsteht nur wenig saures tantalsaures Natrium als Nebenprodukt. Entsteht auch neben saurem tantalsaurem Natrium beim Erhitzen von glühendem Natriumtantalat in P-Dampf.

Eigenschaften. Schwarzes, unter dem Polirstahl einen eisengrauen, metallischen Glanz annehmendes Pulver (Berzelius), SG. 10,08 nach Rose (enthielt noch Natriumtantalat), nach dem Glühen im H-Strome 10,78. Verbrennt an der Luft erh. unter starker Feuererscheinung zu Ta_2O_5. In HCl, HNO_3, konz. H_2SO_4 und in Königswasser unlösl., in einem Gemenge von HNO_3 und HFl lösl. (Berzelius, H. Rose). Nach Berzelius auch in HFl unter H-Entwickelung lösl. Bildet in Cl erh. unter Erglühen flüchtiges Tantalchlorid. Alkalien wirken auf nassem Wege nicht ein, beim Schmelzen oxydirend.

Erkennung. Säuren fällen aus den Lsgn. der tantalsauren Verbindungen Ta_2O_5, am besten fällt H_2SO_4. Konz. Lsgn. von tantalsaurem Alkali werden durch HCl gefällt, überschüssige HCl löst die gefällte Ta_2O_5. Phosphorsäure bringt selbst in sehr verd. Lsgn. eine Fällung hervor, As_2O_5 und As_2O_3 opalisiren die Lsg. nur. Essigsäure und Bernsteinsäure erzeugen ebenfalls Niederschläge; Weinsäure, Traubensäure und Citronensäure nicht. $K_4Fe(CN)_6$ gibt in salzsauren Lsgn. der tantalsauren Alkalien einen gelben Niederschlag, $K_3Fe(CN)_6$ einen weisslichgelben. Gerbstofflsg. erzeugt in den salzsauren Lsgn. einen lichtgelben Niederschlag. Zn und HCl wirken sehr langsam reduzirend unter Blaufärbung der Lsg. ein, Cu bewirkt keine Blaufärbung. Schmelzendes Phosphorsalz löst Ta_2O_5 zu einem klaren, farblosen Glase (Unterschied von SiO_2) bei starkem Gehalt an Ta_2O_5 mit einem Stich ins Gelbliche. Eisenvitriol färbt die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth. Schmelzender Borax gibt mit Ta_2O_5 ein klares, farbloses Glas, welches durch viel Ta_2O_5 getrübt wird.

Atomgewicht. Nach H. Rose durch Analyse des Tantalchlorids 175,00, nach Marignac durch Analyse von Fluortantalkalium im Mittel von vier Bestimmungen 182,67, durch Analyse des Fluortantalammoniums 182. Nach Seubert und Meyer 182.

Tantal und Sauerstoff.

Es sind zwei Tantaloxyde bekannt: Tantaltetroxyd Ta_2O_4 und Tantalpentoxyd Ta_2O_5, von denen das letztere ein Hydrat $H_4Ta_2O_7$ bildet. Das von Hermann (J. pr. [2] 5. 69) beschriebene Dioxyd Ta_2O_2, durch Einwirkung von K auf Kaliumtantalfluorid erhalten, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Tantaltetroxyd.

Ta_2O_4; MG. 427; 100 Thle. enthalten 85 Ta, 15 O.

Wird durch heftiges Glühen von Ta_2O_5 in einem Kohletiegel von sehr geringem Durchmesser erhalten; poröse, dunkelgraue Masse, welche Glas ritzt, sich schleifen lässt und zerrieben ein dunkelbraunes, nicht metallglänzendes Pulver bildet. Säuren, selbst Gemische von HNO_3 und HFl, greifen Ta_2O_4 nicht an. Beim Glühen entsteht Tantalpentoxyd, beim Schmelzen mit KOH Kaliumtantalat (Berzelius, P. A. 4. 20).

Tantalpentoxyd.

Tantalsäureanhydrid.

Ta_2O_5; MG. 443,8; 100 Thle. enthalten 82 Ta, 18 O.

Bildung und Darstellung, Durch Rösten von Schwefeltantal. Durch Zerlegen von Tantalchlorid mit H_2O. Zersetzen von Tantalfluorid oder Tantaldoppelfluoriden mit konz. H_2SO_4 und Auskochen mit H_2O.

Technische Darstellung. Man schmilzt nach Berzelius ein inniges Gemenge von 1 Thl. Tantalit oder ein anderes tantalsäurereiches Mineral mit 6 bis 8 Thln. primärem Kaliumsulfat im Pt-Tiegel; nach Marignac (A. ch. [4] 8. 62) ein Gemenge von 3,5 Tantalit mit 10 Thln. primärem Kaliumsulfat im Fe-Tiegel, kocht die fein gepulverte Schmelze mit H_2O, digerirt dann mit Schwefelammonium, filtr., kocht den Rückstand mit konz. HCl, dekantirt und wäscht die Tantalsäure mit siedendem H_2O aus. Durch Glühen, Auflösen in HFl und Abdampfen mit H_2SO_4 entfernt man SiO_2. Ueber die Trennung von Niobsäure siehe Niob (Graham-Otto, 1881. 2. Abth. 1226).

Eigenschaften. Weisses, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver. Geringe Mengen Niobsäure machen es gelb. Wird durch Schmelzen mit B_2O_3 oder Phosphorsalz im Porzellanofen kryst. Rhombische Prismen (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 34; Nordenskjöld und Chydenius, J. **1860**. 145). SG. 7,35 (schwach geglüht), zur Weissglut erh. 8,01 (Marignac, A. ch. [4] 9. 254). Durch Glühen des aus dem Chlorid durch Behandeln mit H_2O erhaltenen Hydrats bildet es eine glasig amorphe Masse vom SG. 7,28. Löst sich schwer in schmelzendem, primärem Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. In Säuren lösl. (Berzelius), mit Fluorammonium erh. vollständig flüchtig. Beim Glühen in H bleibt Ta_2O_5 weiss, in H_2S-Gas färbt es sich bei heftigem Glühen grau unter Bildung von geringen Mengen Schwefelmetall (H. Rose, P. A. 69. 124). In schmelzendem Aetzkali unter Bildung von Kaliumtantalat lösl., die Schmelze ist vollständig in H_2O lösl. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Natriumtantalat, welches erst nach dem Auswaschen des NaOH in H_2O lösl. wird.

Tantalsäure.

$H_4Ta_2O_7$; MG. 479,72; 100 Thle. enthalten 92,5 Ta_2O_5, 7,5 H_2O.

Bildung und Darstellung. Wird durch Zersetzen von Tantalchlorid mit H_2O erhalten. Kryst. bei allmählichem Anziehen von H_2O aus der Luft. Das so gewonnene Hydrat enthält immer noch HCl. welche man durch langes Waschen mit H_2O, dem man etwas NH_3 zusetzt, entfernt (H. Rose, P. A. **74**. 245). Man leitet durch die Lsg. von Natriumtantalat ($Na_8Ta_6O_{19}$) SO_2 und wäscht das nach kurzer Zeit abgeschiedene Hydrat mit ammoniakalischem H_2O (H. Rose, P. A. **100**. 436). Durch Behandeln der Tantalschwefelsäure mit NH_3.

Eigenschaften. Weisses, amorphes oder kryst. Pulver, guter Leiter der Elektrizität. Das getrocknete Hydrat zeigt bei schwachem Rothglühen, unter H_2O-Abgabe, eine lebhafte Lichterscheinung, welche durch langes Auswaschen mit heissem H_2O vermindert wird. Es verliert bei 100° 6 bis 7,8 H_2O (berechnet 7,5). Das durch Auswaschen der Tantalschwefelsäure mit NH_3 erhaltene Hydrat zeigt beim Glühen keine Lichterscheinung. In HFl (H. Rose) und in viertelges. oxalsaurem Kalium lösl. (Gahn, Berzelius und Eggertz, Schw. **16**. 437). Im Entstehungsmoment ist das Hydrat in Säuren lösl., und daraus wieder durch NH_3 fällbar; treibt aus wässerigen Lsgn. kohlensaurer Alkalien keine CO_2 aus.

Die tantalsauren Salze (Tantalate) lassen sich von dem Hydrate $HTaO_3$ und der Hexatantalsäure $H_8Ta_6O_{19}[= Ta_6O_{11}(OH)_8]$ ableiten. Die Salze des ersten Hydrats sind in H_2O unlösl., von denen der Hexatantalsäure sind nur die Alkalimetalle lösl. CO_2 scheidet aus den Lsgn. unlösl. Salze ab. H_2SO_4 bringt in den Lsgn., auch wenn sie verd. sind, eine Fällung hervor, welche die Flüss. opalisirend macht und in erw. HCl etwas lösl. ist.

Tantal und Chlor.

Tantalchlorid.

$TaCl_5$; MG. 361,8; 100 Thle. enthalten 50,3 Ta, 49,7 Cl.

Bildung und Darstellung. Bildet sich beim Erwärmen des Ta in Cl unter Feuererscheinung (Berzelius). Beim Ueberleiten von trockenem Cl über Schwefeltantal bei gewöhnlicher T. oder unter Erwärmen. Durch Glühen eines Gemenges von Ta_2O_5 mit Kohle in trockenem Cl. Man mischt die Ta_2O_5 mit Stärkemehl oder Zucker und erh. unter Abschluss der Luft. Die erhaltene gepulverte Masse bringt man im glühenden Zustande in eine glühende, in einem Verbrennungsofen liegende Glasröhre und erh., solange noch H_2O entweicht, im CO_2-Strome (getrocknet durch $CaCl_2$ und H_2SO_4). Man lässt im CO_2-Strome erkalten, treibt nun die CO_2 durch Cl aus, erh. im Cl-Strome und leitet nach dem Erkalten trockene Luft durch das Rohr. Anwesenheit von Wolframsäure färbt das Chlorid roth. Durch gelindes Erhitzen lässt

sich dieses rothe Wolframchlorid von dem $TaCl_5$ trennen. Bei Gegenwart von Zinnchlorid bilden sich zu Anfang der Reaktion gelbliche Tropfen von $SnCl_4$ (H. Rose und Weber, P. A. 69. 115; 90. 458).

Eigenschaften. Gelb, etwas heller als Niobchlorid, sublimirt in Nadeln und Prismen (Blomstrand, Acta Univers. Lund. 1864), schmilzt bei 211,3°, Sied. 241,6° unter 753 mm Druck (Deville und Troost, C. r. 64. 294), D. 12,8 (bei 360°). Sehr hygroskopisch, stösst an der Luft Dämpfe von HCl aus, zerfliesst aber nicht. Frisch bereitet zischt es in Berührung mit H_2O und zerfällt in Tantalsäure und HCl zu einer durch gelöste $H_4Ta_2O_7$ opalisirenden Flüss., welche auch nach dem Kochen schwer zu filtriren ist. Zusatz von NH_3 erleichtert das Filtr. HCl löst $TaCl_5$ in der Kälte zur trüben, nach längerer Zeit gelatinirenden Flüss., die Lsg. färbt Curcuma schwach bräunlich. Kaltes H_2O nimmt aus dieser Gallerte nur Spuren von Ta_2O_5 auf, die dann auch beim Kochen aufgelöst bleiben. Kochende HCl löst $TaCl_5$ unvollständig, die Lsg. gelatinirt nicht beim Erkalten. Bei Zusatz von H_2O löst sich alles zu opalisirender Flüss., die beim Kochen nicht weiter getrübt wird. H_2SO_4 bewirkt in derselben einen voluminösen Niederschlag, konz. H_2SO_4 löst $TaCl_5$ in der Kälte unter Entwickelung von HCl zu einer nicht völlig klaren Flüss., die sich beim Kochen stark trübt nnd beim Erkalten zu einer weissen, opalisirenden Gallerte gerinnt. In kochender Kalilauge ist $TaCl_5$ theilweise lösl., in K_2CO_3 nicht (H. Rose, P. A. 69. 120; 99. 76). H_2S zersetzt $TaCl_5$ unter Bildung von Schwefeltantal (H. Rose, P. A. 99. 587). In absolutem Alk. lösl. Die Lsg. wird auch beim Kochen durch H_2SO_4 nur gefällt, wenn der Alk. durch Auswaschen mit H_2O entfernt ist. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet $TaCl_5$ keine Doppelsalze (H. Rose, P. A. 99. 77).

Tantal und Brom.

Tantalbromid.

$TaBr_5$; MG. 581,8; 100 Thle. enthalten 31,2 Ta, 68,8 Br.

Entsteht bei Einwirkung von Br-Dampf auf ein starkglühendes Gemenge von Ta_2O_5 und Kohle. Die atmosphärische Luft ist vorher durch CO_2 zu entfernen, durch nachheriges Erwärmen in CO_2 wird das braune Bromid von überschüssigem Br befreit und nimmt eine gelbe Farbe an. Flüchtig, dem Chlorid ähnlich, zersetzt sich mit H_2O in Tantalsäure und HBr (H. Rose).

Tantal und Fluor.

Tantalfluorid.

$TaFl_5$; MG. 277,3; 100 Thle. enthalten 65,6 Ta, 34,4 Fl.

Nur in Lsgn. bekannt. Ta_2O_5 löst sich in wässeriger HFl unter Bildung von $TaFl_5$, aus welcher Lsg. weder beim Kochen noch durch

H_2SO_4 Ta_2O_5 gefällt wird. Nach Berzelius entsteht bei der Lsg. eine Doppelverbindung. Beim Verdampfen der Lsg. bedeutend flüchtig. H. Rose erhielt bei vorsichtigem Verdampfen einer an Tantalsäure reichen Lsg. Kryst., die sehr llösl. waren und geglüht Ta_2O_5 zurückliessen. Marignac (A. ch. [4] 9. 276) erhielt beim Verdunsten im Vakuum Tantaloxyfluorid als weisse, amorphe, fast unlösl. Masse, dann undeutliche Kryst. von Fluortantal. NH_3 fällt aus der Lsg. des Fluorids Tantalsäure. Geglühtes Ta_2O_5 ist in HFl unlösl., ist jedoch beim Glühen mit Fluorammonium flüchtig. $TaFl_5$ bildet mit Fluormetallen Doppelfluoride oder Fluortantalate.

Kaliumtantalfluorid K_2TaFl_7. Man versetzt die warme Lsg. der Tantalsäure in HFl mit KOH bis zum beginnenden Niederschlag und lässt erkalten (Berzelius). Man digerirt die durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat erhaltene Tantalsäure, welche abwechselnd mit H_2O und mit NH_3 ausgewaschen ist, mit KFl, filtr. durch einen silbernen Trichter und dampft ab (H. Rose, P. A. 99. 488). Wasserfreie Schuppen (Berzelius). Sehr kleine, luftbeständige Nadeln (H. Rose). Rhombisch, isomorph mit der entsprechenden Niobverbindung (∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$) (Marignac, A. ch. [4] 9. 267). Decrepitirt bei gelinder Hitze, schmilzt leicht unter Entwickelung eines Rauches. Wird beim Weissglühen in Pt-Gefässen nicht zersetzt. Verd. H_2SO_4 entwickelt HFl (Berzelius), selbst beim Abdampfen zur Trockne entweicht kein Fluortantal (H. Rose, Marignac). K zersetzt es unter Feuererscheinung in Ta und KFl (Berzelius). Schwerlösl. in kaltem, leichter im heissem H_2O. Längeres Kochen der Lsg. bewirkt die Abscheidung von Kaliumtantaloxyfluorid $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ als weisses Pulver. Dasselbe ist unlösl. in H_2O, lösl. in HFl. Die Bildung des Oxyfluorids unterscheidet Ta von Nb (Marignac, A. ch. [4] 9. 268).

Natriumtantalfluorid $Na_2TaFl_7 + H_2O$ wird durch Auflösen von Natriumhexatantalat ($Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$) in HFl erhalten; klare, achtseitige Tafeln des rhombischen Systems (P, oP, $\breve{\infty}P$, $\frac{1}{2}P\breve{\infty}$ und $\infty P\breve{\infty}$), welche H_2O schon unter 100° verlieren (Marignac).

Na_3TaFl_8 erhält man als Nebenprodukt bei der Darstellung des Na_2TaFl_7 in undeutlichen Körnern (Marignac), luftbeständig, raucht stark im Pt-Löffel, unschmelzbar, llösl. in H_2O.

Ammoniumtantalfluorid $(NH_4)_2TaFl_7$. Man versetzt eine saure flusssaure Lsg. von Ta_2O_5 mit NH_3 bis zum bleibenden Niederschlag und dampft ein; dünne, wasserfreie, tetragonale Blättchen (P und oP). verliert bei 100° in der ersten Stunde unbedeutend an Gewicht, nach längerer Zeit mehr, indem die Kryst. undurchsichtig werden. Beim schnellen Erhitzen stark decrepitirend (Marignac). Llösl. in H_2O, lässt sich umkryst.; die Lsg., längere Zeit erwärmt, trübt sich unter Abscheidung eines weissen Pulvers (Marignac).

Ammoniumtantaloxyfluorid $(NH_4)_3TaOFl_6$ entsteht durch Auflösen von Tantalsäure in konz. Lsg. von wässerigem Fluorammonium; Reguläroctaëder, llösl. in H_2O.

Tantal und Schwefel.

Tantaltetrasulfid.

Ta_2S_4; MG. 491,9; 100 Thle. enthalten 73,9 Ta, 26,1 S.

Wird durch Leiten von CS_2-Dampf über fast weissglühendes Ta_2O_5, oder aus H_2S-Gas und Tantalchloriddampf bei Glühhitze erhalten (H. Rose, Gilb. **73.** 139; P. A. **15.** 145; **99.** 575); schwarz, im Achatmörser gerieben, metallglänzend messingfarbig. Aus dem Chlorid dargestellt, bisweilen in messinggelben, dem Schwefelkies ähnlichen Krusten. Guter Leiter der Elektrizität. Beim Rösten an der Luft entsteht Ta_2O_5, beim Erhitzen im Cl-Strom Tantalchlorid und Chlorschwefel. HCl greift Ta_2S_4 nicht an, beim Kochen mit HNO_3 entsteht Ta_2O_5. Konz. H_2SO_4 wirkt beim Erhitzen langsam ein. Mit KOH geschmolzen entsteht Kaliumsulfid und Kaliumtantalat.

Tantal und Stickstoff.

Tantalnitrid (Stickstofftantal) Ta_3N_5 (A. Joly, C. r. **82.** 1195; Bl. [2] **25.** 506). Bildet sich schon bei gewöhnlicher T., wenn $TaCl_5$ NH_3 absorbirt. Entsteht durch Erhitzen dieses Absorptionsproduktes in einer NH_3-Atmosphäre bis zur Sublimations-T. des NH_4Cl als amorphe, ockergelbe Masse. Erh. man stärker im völlig trockenen NH_3-Strome, so entsteht TaN in schwarzen Krusten, welches mit H_2O gewaschen zu einem schwarzen Pulver zerfällt.

Beim Reiben metallglänzend, zeigt kryst. Struktur, Leiter der Elektrizität. Verbrennt an der Luft erh. unter Erglühen zu weissem Ta_2O_5 und wird durch siedende HNO_3 oder Königswasser fast gar nicht, durch Salpeterflusssäure schon in der Kälte unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Entwickelt mit KOH geschmolzen reichlich NH_3 (H. Rose, P. A. **100.** 146). Durch heftiges Glühen von Ta_2O_5 mit Kohle wurde 10TaC,TaN erhalten (A. Joly, C. r. **82.** 1195; Bl. soc. chim. [2] **25.** 506).

Tantal und Kalium.

Kaliumhexatantalat $K_8Ta_6O_{19} + 16H_2O$ entsteht beim Schmelzen von Ta_2O_5 im Ag-Tiegel mit 2 bis 3 Thln. natronfreiem KOH, Auslaugen der Schmelze mit H_2O und Verdunsten der filtr. Lsg. im Vakuum (Marignac, A. ch. [4] 9. 259). Durch Schmelzen von Ta_2O_5 mit 4 bis 5 Thln. K_2CO_3 bei hoher T. Die mit heissem H_2O erweichte Masse lässt man unter einer Glocke neben H_2O abtropfen, wobei K_2CO_3 zerfliesst, löst den Rückstand in H_2O, filtr. (um saures Salz zu entfernen) und lässt im Vakuum verdunsten. Man löst Ta_2O_5 in KOH und verdunstet im Vakuum. Klare, glänzende Kryst. des monoklinen

Systems (∞P, oP), luftbeständig, unzersetzt in warmem H_2O lösl. und im Vakuum wieder daraus kryst. Beim Kochen an der Luft scheiden sich aus der Lsg. saure Salze ab (Marignac). Bei längerem Kochen geht viel KOH in Lsg.

Kaliummetatantalat KTO_3 entsteht durch Glühen des Hexatantalates und darauffolgendes Behandeln mit H_2O oder durch Glühen von $K_8Ta_6O_{19} + 16H_2O$ mit Ammoniumkarbonat, wobei ein Viertel des K in Lsg. geht; der Rückstand enthält 80 Ta_2O_5 und 18,44 K_2O (Rechn. 82,53 und 17,47) (H. Rose).

$\mathbf{K_6Ta_{14}O_{38}}$ entsteht bei wiederholtem Glühen des Hexatantalats mit NH_4Cl und bleibt beim Ausziehen mit H_2O zurück (H. Rose). Nach Hermann (J. pr. **113**. 82) soll dieses Salz etwas K_2CO_3 enthalten haben.

Tantal und Natrium.

Natriumhexatantalat $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$. Man schmilzt 1 Thl. Tantalsäure mit 2NaOH, wäscht mit H_2O das überschüssige NaOH aus, löst den Rückstand in heissem H_2O und kryst., indem man die klare Lsg. des Salzes und eine Lsg. von NaOH über einander schichtet. Die abgeschiedenen Kryst. werden zuerst mit schwachem, dann mit starkem Weingeist gewaschen, bis die Waschflüss. nicht mehr alkalisch reagirt (H. Rose, P. A. **101**. 12). Kleine, sechsseitige Tafeln (H. Rose) von Perlglanz. Nach Marignac (A. ch. [4] **9**. 265) hexagonale Täfelchen mit zugeschärften Rändern (P, oP). Bei 100° oder noch schwächerem Erhitzen entweicht alles H_2O bis auf 2 bis 4% unter Zersetzung des Salzes. Beim Glühen entweicht noch etwas H_2O, leichter bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat unter Aufnahme von CO_2. Bei plötzlichem Glühen entweicht alles H_2O. Unschmelzbar. 1 Thl. Salz löst sich in 493 Thln. H_2O von 13,5°, in 162 Thln. siedendem H_2O. Die Lsg. bläut Lackmuspapier. Verändert sich nicht beim Kochen, wenn das verdampfende H_2O ersetzt wird. In Weingeist wlösl. CO_2 bildet erst nach längerer Zeit einen voluminösen Niederschlag, ähnlich verhält sich H_2S.

Natriummetatantalat $NaTaO_3$, durch Glühen des Hexatantalates für sich (Marignac) oder mit Ammoniumkarbonat und Auslaugen der Schmelze mit H_2O erhalten. Man dampft $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$ mit NaOH ein, wäscht mit H_2O aus und glüht den Rückstand. Durch Zersetzen der wässerigen Lsg. desselben Salzes mit wässerigem Weingeist, Auswaschen mit starkem Weingeist und Glühen. Dem Waschwasser setzt man etwas Ammoniumkarbonat hinzu. Durch Schmelzen von 1 Thl. Ta_2O_5 mit 2 Thln. Na_2CO_3 und Auslaugen mit H_2O.

Ein saures Salz will H. Rose beim Einleiten von CO_2 oder H_2S in die wässerige Lsg. des Hexatantalates erhalten haben.

Tantal und Ammonium.

Ammoniumhexatantalat $(NH_4)_8Ta_6O_{19} + H_2O$ wird durch Fällung des Natriumhexatantalates mit NH_4Cl erhalten. Gegenwart von freiem kohlensaurem Alkali verzögert die Fällung.

Tantal und Baryum.

Baryumhexatantalat $Ba_4Ta_6O_{19} + 6H_2O$ fällt auf Zusatz von $BaCl_2$ zu wässerigem Natriumtantalat als flockiger Niederschlag (H. Rose). Zeigt nach dem Trocknen bei 100° und darauffolgendem Glühen lebhafte Feuererscheinung, schmilzt nicht, verliert aber alles H_2O.

Tantal und Magnesium.

Magnesiumhexatantalat $Mg_4Ta_6O_{19} + 9H_2O$ wird durch Wechselzersetzung als flockiger, kryst. werdender Niederschlag erhalten (H. Rose, P. A. **102**. 61). Zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung.

Legirungen des Tantal.

Tantalaluminium $TaAl_3$. Man schmilzt 1 Thl. Kaliumtantalfluorid im Kohletiegel mit 15 Thln. Aluminiumfeile bei sehr hoher T. und behandelt den Regulus mit kalter HCl, bis die Entwickelung von H aufhört.

Eisenglänzendes, fast schwarzes Krystallpulver vom SG. 7,02. Nimmt beim Glühen an der Luft kaum an Gewicht zu, wird aber dabei bronzefarben und irisirend. HNO_3, Königswasser oder verd. H_2SO_4 sind in der Kälte ohne Einwirkung. Konz. H_2SO_4 greift beim Kochen, primäres Kaliumsulfat beim Schmelzen, HFl in der Kälte an (Marignac, N. Arch. ph. nat. **31**. 101).

Gadebusch.

Niobium.

Niob.

Nb; AG. 93,7; MG. 187,4; W. 5.

Geschichtliches. Von Hatschett 1801 (Cr. A. 1802, **1**. 197, 257, 352) in einem Columbit von Massachusetts (Nordamerika) als ein neues Metall (Columbium) erkannt; die daraus dargestellte Säure nannte er Columbinsäure (H. Rose, P. A. **70**. 572; **71**. 157; **72**. 155, 471; **74**. 85; **104**. 310, 432, 581; **105**. 424; **111**. 193, 426; **112**. 468, 549; **113**. 105, 292; **118**. 9, 33, 406, 497; R. Hermann, J. pr. **83**. 106; **84**. 317; **95**. 65; **103**. 128; **97**. 350; **99**. 21, 279; **100**. 385; **102**. 399; **103**. 127; **107**. 129; **2**. [2] 108; **3**. 373; **4**. 178; Damour und Deville, Inst. **1861**. 152; C. r. **53**. 1044; Deville und Troost, C. r. **56**. 891; **60**. 1124; **64**. 294. Wollaston 1809 (Schw. **1**. 520) und Berzelius (Schw. **16**. 437) hielten die Culumbinsäure mit der von Eckeberg aus dem Tantalit dargestellten Säure für identisch (P. A. **4**. 6; Klapproth, Chem. Wörterbuch). 1844 und 1846 wies H. Rose nach, dass die obigen Mineralien Gemenge verschiedener Säuren, besonders Niobsäure und Tantalsäure enthielten. 1853 untersuchte Rose seine im Columbit gefundene dritte Säure, die Pelopsäure, und nahm in derselben eine andere Oxydationsstufe des Nb (P. A. **90**. 456) an. 1856 wies Hermann im Kimitotantalit neben Tantalsäure auch Niobsäure, 1857 im Columbit von Bodenmais neben Niobsäure Tantalsäure nach. 1864 erkannten Blomstrand (Acta Univers. Lund. 1864, 1865; J. pr. **97**. 37; J. **1865**. 207, 895; **1866**. 944) und Marignac (A. ch. [4] **8**. 5; **9**. 249; J. pr. **101**. 459) durch Untersuchungen der Cl- und Fl-Verbindungen Rose's Unterniobverbindungen als Verbindungen der Niobsäure, und seine Niobverbindungen als Gemenge von Niob- und Tantalsäureverbindungen. Nach Marignac ist Rose's Unterniobfluorid ein Oxyfluorid $NbOFl_3$. Das von Kobell (Sitzungsber. d. Bayr. Akad. 1860; J. pr. **83**. 193, 449; A. **119**. 283) 1860 in Niobmineralien entdeckte Dianium, sowie Herman's Ilmenium erwiesen sich als Gemenge von Nb und Ti, ebenso wurde die Existenz des Neptuniums hinfällig (J. pr. [2] **15**. 105).

Vorkommen. In der Natur meist in Begleitung von Tantal (Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen **1861**. 143). Tantalfrei sind:

Euxenit (Scheerer) $2R(R = Y, Er.U.Ce)TiO_3 + RNb_2O_6 + 6H_2O$; Wöhlerit $9RSiO_3 + 3RZrO_3 + RNb_2O_6(R = Ca, Na_2, Fe)$, Aeschynit $R_3Nb_3(TiTh)_4O_{20}$ (Rammelsberg), Polykras $4RTiO_3 + RNb_2O_6 + 2H_2O$ (Scheerer, Rammelsberg), Pyrochlor ($NbO_2 + TiO_2 + ThO_2 + CaO + CeO + FeO + HgO + Na_2O + H_2O$). In den Columbiten von Grönland, Massachusetts und Bodenmais $FeNb_2O_6$ oder $mFeNb_2O_6 + nFeTa_2O_6$ mit vorwaltendem Niobat (H. Rose, Blomstrand, Marignac und Rammelsberg), Fergusonit $R_3(Nb, Ta)_2O_8$; Tapiolith, FeO $(TaNb)_2O_5$.

Es enthält nach Blomstrand:

	Columbit von Grönland	Columbit von Massachusetts	Columbit von Bodenmais		Pyrochlor von Miask nach Rammelsberg	Pyrochlor vom Kaiserstuhl nach Knop und Rammelsberg
Ta_2O_5 .	—	28,55	22,79	Nb_2O_5 . .	53,19	62,18
Nb_2O_5 .	77,95	51,53	56,43	TiO_2 . . .	10,47	—
WO_3 . .	0,13	0,76	1,07	ThO_2 . .	7,56	3,00
SnO_2 . .	0,73	0,34	0,58	CeO . . .	7,00	6,69
FeO . .	17,33	13,54	15,82	CaO . . .	14,21	16,00
MnO . .	3,28	4,55	2,39	MgO . . .	0,22	0,40
ZrO_2 . .	0,13	0,34	0,28	FeO . . .	1,84	1,80
MgO . .	0,23	0,42	0,40	Na . . .	3,71	5,58
PbO . .	0,12	$H_2O = 0,16$	0,35	Fl . . .	(3,06)	(6,32)
				Glühverlust	0,07	K 4,23

Im Pyrochlor ist fast ausschliesslich Niobsäure enthalten. In kleineren Mengen findet sich Nb in Wolframerzen.

Darstellung. Blomstrand will das Metall durch Reduktion von Niobchlorid vermittelst H als spiegelnden, metallgrauen Ueberzug erhalten haben. Nach Roscoe leitet man ein Gemisch von H und Pentachloriddampf wiederholt durch eine glühende Glasröhre und erh. die erhaltene stahlgraue Kruste nochmals stark in reinem H. Das Nb enthält dann nur 0,27 H, etwas Chlorid und Oxyd.

Eigenschaften. Stahlgrau, SG. 7,06 bei 15°, verbrennt beim Glühen an der Luft und bei gelindem Erwärmen in Cl. In HCl, HNO_3 und Königswasser kaum lösl., in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen llösl. AG. nach Rose (P. A. **104.** 434; **108.** 275) durch Analyse von Niobchlorid zu 103, durch Analyse von Oxychlorid zu 98,3 gefunden, nach Blomstrand (Acta Univ. Lund. 1864) durch Analyse des Niobchlorids zu 96,67 (Cl-Bestimmung) und 96,16 (aus der Niobsäure); nach Marignac (A. ch. [4] 8. 16, 28) durch Analyse des umkryst. Kaliumnioboxyfluorid $2KFl, NbOFl_3, H_2O$ zu 94. Meyer und Seubert berechnen es zu 93,7. Die Verbindungen des Nb lassen es fünfwerthig erscheinen.

Erkennung. Die niobsauren Verbindungen (Alkalien) werden schon bei langem Durchleiten von CO_2 unter Bildung voluminöser Niederschläge zersetzt. Ammoniumsulfat und NH_4Cl geben anfangs keine Fällung, bei überschüssigem NH_4-Salz einen dicken, volumi-

nösen Niederschlag. $BaCl_2$ und $CaCl_2$ liefern weisse, in H_2O und NH_4-Salzen unlösl. Niederschläge. Magnesiumsulfat gibt einen weissen, sich leicht absetzenden Niederschlag. $AgNO_3$ fällt weissgelb, Quecksilberoxydulnitrat im Ueberschuss gelb, $HgCl_2$ eine milchweisse Gallerte, Quecksilberoxydnitrat weiss, $CuSO_4$ grün. Säuren fällen Niobsäure. Orthophosphorsäure fällt nur konz. Lsgn. der niobsauren Alkalien. Verd. HCN und wässerige Lsg. von KCN geben starke Niederschläge, Gerbsäure einen dunkelorangerothen Niederschlag. Schmelzender Borax löst geringe Mengen Niobsäure zu einem klaren Glase, ebenso Phosphorsalz, grössere färben das Glas in der inneren Flamme violett bis blau.

Niob und Wasserstoff.

Niobwasserstoff HNb, durch Reduktion von Kaliumniobfluorid $NbFl_5,2KFl$ erhalten. Man schmilzt das Fluorid vorher mit KFl zusammen, schichtet es mit metallischem Na im offenen Eisentiegel unter einer Decke von Kochsalz und wäscht mit HFl-haltigem H_2O aus (Marignac). Krüss und Nilsson (B. **1887**. 1691) erhielten unter Anwendung der berechneten Menge Na HNb neben grossen Mengen Pentoxyd und zwar: 77,50 HNb, 21,53 Nb_2O_5 und 0,97 Fe_2O_3.

Schweres, graues Pulver, lösl. in konz. oder warmer verd. HFl unter Entwickelung von H, in HCl, HNO_3 und verd. H_2SO_4 unlösl., in konz. warmer H_2SO_4 und schmelzendem saurem Kaliumsulfat llösl., kochende Kalilauge greift HNb auch an. Beim Erhitzen an der Luft oder im O verbrennt HNb mit intensiver Lichterscheinung schon vor Rothgluthitze zu Nb_2O_5. Bei nicht zu hoher Hitze gebildet, ist HNb ein tiefschwarzes Pulver vom SG. 6,6. Nach Krüss und Nilson (O. **1887**. I. 391) ist die spez. Wärme:

T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.	T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.
100 —0	0,0977	9,3	301,5—0	0,0871	8,3
210,5—0	0,0925	8,8	440 —0	0,0834	7,9

Niob und Sauerstoff.

Man kennt drei Oxyde von Nb, Niobdioxyd Nb_2O_2, Niobtetroxyd Nb_2O_4 und Niobpentoxyd Nb_2O_5.

Niobdioxyd.

Nioboxydul.

Nb_2O_2; MG. 219,2; 100 Thle. enthalten 85,5 Nb, 14,5 O.

Von H. Rose und Hermann als Metall angesehen, von Delafontaine (N. Arch. phys. nat. **27**. 172) als Oxydul erkannt.

Darstellung. Durch Erhitzen von trockenem Kaliumnioboxyfluorid (welches mit 1 Thl. KCl zusammengeschmolzen ist) mit dünnen

Natriumscheiben, unter einer Decke von KCl, in einem gut bedeckten Tiegel. Die erkaltete Schmelze wäscht man mit H_2O und zuletzt mit weingeisthaltigem H_2O aus (H. Rose, P. A. **104.** 312). Durch Erhitzen der Dämpfe des Oxychlorids mit Mg-Draht oder durch Erhitzen von Kaliumniobat mit überschüssigem K_2CO_3 in einem Graphittiegel bei 1200° erhält man kryst. Nb_2O_2.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver vom SG. 6,3 oder glänzende, anscheinend reguläre Krystalle (Deville und Troost, C. r. **60.** 1221). Guter Leiter der Elektrizität. Oxydirt sich unter lebhafter Feuererscheinung beim Erhitzen an der Luft und nimmt dabei 20,61 bis 22,16% an Gewicht zu. Nach H. Rose bildet es im Cl-Gase unter Erglühen Oxychlorid. In HCl in feuchtem Zustande unter H-Entwickelung lösl., in HNO_3 auch beim Erhitzen unlösl., in überschüssiger konz. H_2SO_4 nach längerem Erhitzen mit bräunlicher Farbe lösl., welche Lsg. durch vieles H_2O entfärbt wird. NH_3 fällt daraus einen bräunlichen Niederschlag. Schmelzendes, primäres Kaliumsulfat oxydirt es zu Niobsäure, die beim Behandeln der Schmelze mit H_2O zurückbleibt.

Niobtetroxyd.

Nb_2O_4; MG. 251,2; 100 Thle. enthalten 74,6 Nb und 25,4 O.

Man erh. Niobpentoxyd 1,5 bis 2 Stunden bei starker Weissglut in einem raschen Strome von trockenem H und lässt in diesem erkalten (H. Rose); schwarzes, schwach bläulichscheinendes Pulver, bei gewöhnlicher T. luftbeständig, bei dunkler Rothglut unter Feuererscheinung zu weissem Niobpentoxyd verbrennend. Durch kaltes und kochendes H_2O, HCl, HNO_3, H_2SO_4 und Königswasser nicht angreifbar. Kochende Kalilauge greift es wenig an (Delafontaine, J. **1866.** 205).

Niobpentoxyd.

Niobsäureanhydrid.

Unterniobsäure nach H. Rose; Niobige Säure nach Hermann.

Nb_2O_5; MG. 267,2; 100 Thle. enthalten 70,0 Nb, 30,0 O.

Bildung und Darstellung. Bildet sich beim Erhitzen des Nioboxyduls, Nioboxyds oder Niobwasserstoffs an der Luft, beim Rösten des Ammoniumnioboxyfluorids oder Nioboxysulfürs; durch Zersetzen des Niobfluorids, Nioboxyfluorids oder der Verbindungen dieser Fluoride mit den Fluoralkalimetallen mit Vitriolöl, Auskochen mit H_2O und Glühen. Aus dem Niobchlorid oder -oxychlorid durch Zerlegen mit reinem oder ammoniakalischem H_2O und Glühen des Niederschlages. Aus niobsauren Salzen durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat, Behandeln mit H_2O und Glühen der zurückbleibenden H_2SO_4-haltigen Niobsäure mit Ammoniumkarbonat (Wöhler, P. A. **48.** 92).

Technische Darstellung. Man schmilzt feingepulverten Columbit von Grönland mit der dreifachen Menge primären Kaliumsulfats in einem Platin- oder Eisentiegel, zerreibt die geschmolzene Masse und digerirt mit vielem H_2O. Die gebildeten Sulfate des K, Fe, MnO werden gelöst, wobei unreine (Fe_2-, Sn-, Wo-haltige) Säure zurückbleibt. Dieselbe wird mit Schwefelammonium behandelt, wobei Schwefelzinn und Schwefelwolfram in Lsg. gehen und Fe in FeS verwandelt wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit schwefelammoniumhaltigem H_2O fügt man zur Zersetzung des FeS HCl hinzu und wäscht mit kochendem H_2O aus (Berzelius). Niob- und Tantalsäure trennt man durch Lösen der unreinen Säure in HFl, Erhitzen bis zum Kochen und Versetzen mit Fluorwasserstoffkalium $KHFl_2$ (1 Thl. Säure, 0,25 Thl. $KHFl_2$). Die sich nach dem Eindampfen bis zu einer bestimmten Konzentration (7 ccm 1 g der Säure enthaltend) ausscheidenden Nadeln von Kaliumtantalfluorid wäscht man solange aus, bis Galläpfeltinktur nicht mehr zinnoberroth, sondern rein schwefelgelb gefällt wird.

Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhält man Blättchen von Kaliumniobfluorid, welche nach öfterem Umkryst., Eindampfen mit H_2SO_4, Auskochen mit H_2O und nach Glühen des Rückstandes (unter Zusatz von Ammoniumkarbonat) reine Nb_2O_5 liefern (Marignac, A. ch. [4] **8**. 63). Bei Gegenwart von Titansäure kryst. man (Marignac, l. c. [4] **13**. 28) die Fluorsalze aus sehr überschüssiger HFl um. Die hierbei gebildeten Doppelsalze sind mit Kaliumtitanfluorid nicht isomorph und viel leichter lösl. Krüss und Nilson (B. **1887**. 1691) zersetzen die aus Fergusonit gewonnenen obigen Doppelfluoride durch anhaltendes Kochen mit H_2O. Es scheiden sich mikroskopisch kleine Kryst. von Fluoroxyniobat aus, die in der Flüss. unlösl. sind; die Mutterlauge gibt beim weiteren Eindampfen noch ein Fluoroxyniobat von der Zusammensetzung $2KFl,3NbO_2Fl$ (J. **1887**. 577).

Aus Columbit. Man verdunstet fein gepulverten Columbit mit einer Lsg. von 3 Thln. Fluorwasserstoffkalium fast bis zur Trockne, schmilzt das Gemenge und löst die rosenrothe Masse in kochendem, flusssäurehaltigem H_2O. Die sich ausscheidenden Kryst. werden in H_2O gelöst und diese Lsg. gibt nach Behandlung mit H_2S Fe- und Mn-freie Kryst. Im Grossen schmilzt man das Mineral mit 2 Thln. Fluorwasserstoffkalium, behandelt mit H_2O, verdampft die filtr. Lsg. zur Trockne und erh. bis zur Verjagung der HFl mit H_2SO_4. Beim Kochen der verd. Lsg. fällt Nb_2O_5, welche durch Kochen mit Seignettesalz vom Fe, Mn, Wo und Sn (Gibbs, J. **1864**. 685) befreit wird.

Eigenschaften. Weisses, amorphes, nicht flüchtiges Pulver, welches bei nicht starkem Erhitzen gelb und durch heftiges Erhitzen kryst. wird. Beim Glühen mit Borsäure entstehen grünliche, prismatische Kryst. (Ebelmann, A. ch. [3] **33**. 44), durch Erhitzen mit Borax im Porzellanrohre rhombische, optisch zweiachsige Tafeln (Nordenskjöld, P. A. **114**. 612), durch Erhitzen mit Borax im Perrotschen Ofen anscheinend tesserale Würfel (Knop, A. **159**. 56). Spez. Wärme nach Krüss und Nilson (O. **1887**. I. 391)

T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.	T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.
100 —0	0,1184	31,7	301,5—0	0,1243	33,3
210,5—0	0,1184	31,7	440 —0	0,1349	36,1

SG. 4,46 bis 4,53 (Marignac [4] 8. 19). Stark geglühtes Pentoxyd gibt mit primärem Kalium- oder Ammoniumsulfat geschmolzen eine klare Flüss., welche in H_2O lösl. ist und beim Erhitzen alles Nb_2O_5 abscheidet. Geglühtes Nb_2O_5 ist in heisser, konz. H_2SO_4 unlösl., ungeglühtes jedoch lösl. Die Lsg. in H_2O scheidet beim Erhitzen wieder alles Nb_2O_5 aus. Durch Einwirkung von H_2S bei Weissglut entsteht Nioboxysulfid, durch wiederholtes Glühen mit NH_4Cl etwas Nioboxychlorid (H. Rose, P. A. **112**. 473). H schwärzt und reduzirt bei Glühhitze (H. Rose), bei Weissglut entsteht Nioboxyd (Delafontaine).

Niobsäure. Niobpentoxyd bildet mit H_2O einige Hydrate, welche wechselnde Mengen H_2O enthalten. Nach H. Rose (P. A. **112**. 557) entsteht durch Erhitzen von Nioboxychlorid mit H_2O unter Wärmeentwickelung ein amorphes, sehr voluminöses Hydrat. Aus dem Oxychlorid entsteht durch Aufnahme von H_2O ein kryst. Hydrat, welches jedoch wechselnde Mengen von H_2O enthält.

$\mathbf{Nb_6H_4O_{19} = 3Nb_2O_5.4H_2O}$ erhielt Santesson (Bl. [2] **24**. 52) durch Fällen einer salzsauren Lsg. von Nb_2O_5 mit NH_3. Enthält 8,04 bis 8,41 H_2O.

$\mathbf{Nb_6H_{14}O_{22} = 3Nb_2O_5.7H_2O}$ durch Fällen einer siedenden Lsg. von Natriumniobat mit verd. H_2SO_4 erhalten, theor. 13,55 H_2O, gefunden 13,79 bis 14 H_2O (Santesson); durch Zersetzen der Schmelze von Nb_2O_5 und primärem Kaliumsulfat mit H_2O; zeigt im letzteren Falle beim Glühen keine Lichterscheinung. Aus dem Oxychlorid dargestellt, weisses Pulver vom SG. 4,303, welches beim Glühen unter Lichterscheinung in Pentoxyd übergeht. Hält nach dem Trocknen bei 100° wechselnde Mengen H_2O. Es entweichen:

bei	150°	200°	300°
	4,47	5,75	7,8 H_2O

(Marignac). Das durch Schmelzen hergestellte Hydrat ist in HFl leicht lösl. zu Niobfluorid (H. Rose). In kochender HCl wenig lösl., wird aber durch Behandeln mit dieser Säure in H_2O lösl. (Marignac, A. ch. [4] 8. 16; Wöhler, P. A. **48**. 92). Zn färbt diese Lsg. anfangs braun und gibt allmählich einen Niederschlag von $Nb_3O_5(2Nb_3O_5 = Nb_2O_2 + 2Nb_2O_4)$. In KOH llösl., in NaOH unlösl., in Na_2CO_3 llösl. (H. Rose, P. A. **113**. 109, 114).

Die Salze der Niobsäure (Niobate) leiten sich von den Hydraten: $H_8Nb_6O_{19}$, $H_6Nb_4O_{13}$, $H_2Nb_4O_{11}$ und $H_4Nb_2O_7$ ab.

Niob und Chlor.

Niobtrichlorid.

$NbCl_3$; MG. 199,8; 100 Thle. enthalten 46,9 Nb, 53,1 Cl.

Wird durch langsames Leiten von Niobpentachloriddampf durch eine rothglühende Glasröhre erhalten. Kryst. Kruste oder lange Nadeln, welche Dichroïsmus zeigen. Ist nicht flüchtig, wird von H_2O nicht angegriffen, von HNO_3 leicht oxydirt. Beim Erhitzen im CO_2-Strome entstehen Nioboxychlorid und CO.

Niobpentachlorid.

$NbCl_5$; MG. 270,5; 100 Thle. enthalten 34,6 Nb, 65,4 Cl.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Nb_2O_5 mit überschüssiger Zuckerkohle im Strome von ganz luftfreiem Cl erhalten. Rose verkohlte zuerst die Säure mit Stärkemehl, zerrieb dann und glühte noch ein bis zweimal mit Zucker, zur Bildung von Kohle. Zur Entfernung aller Feuchtigkeit glüht man zuerst im CO_2-Strome, lässt darin erkalten und fängt dann, nachdem man eine Stunde lang Cl über das Gemenge geleitet hat, allmählich an zu erhitzen. Sobald die Bildung des Chlorids eine vollständige ist, erh. man stärker, wobei das Chlorid in den kälteren Theil des Rohres sublimirt (H. Rose, P. A. **104**. 433).

Eigenschaften. Gelbe Nadeln, welche bei 194° schmelzen (Deville und Troost, C. r. **64**. 294), Sied. 240,5°, D. 9,6 (bei 360° genommen) (C. r. **56**. 891), die Formel verlangt 9,38. In Gasform gelb, lässt sich in CS_2 sublimiren, ohne geschwärzt zu werden (H. Rose). H reduzirt es in starker Glühhitze zu Metall (Blomstrand, Acta Univers. Lund. 1864). H_2O zersetzt es in HCl und Niobsäure, von der ein Theil gelöst bleibt (H. Rose), welche Lsg. durch schwaches Uebersättigen mit NH_3 und Ansäuern mit HNO_3 vollständig gefällt wird (Marignac). In HCl lösl., die Lsg. gerinnt allmählich. In Weingeist zur fast klaren Flüss. lösl., die bei der Dest. einen in H_2O lösl. Rückstand hinterlässt, der nach H. Rose aus Niobsäureäther besteht. Zn färbt die salzsaure Lsg. blau, die Färbung tritt intensiver hervor, wenn man $NbCl_5$ vorher mit H_2SO_4 übergiesst und dann H_2O und Zn hinzufügt.

Nioboxychlorid. Rose's Unterniobchlorid $NbOCl_3$ wird wie $NbCl_5$ nur unter Anwendung von weniger Kohle und höherer T. erhalten. Zur Beseitigung des gebildeten Niobchlorids dest. man nach Deville und Troost (C. r. **60**. 1221) wiederholt im H-Strome. — Man leitet Niobchloriddampf mit Hilfe eines trockenen CO_2-Stromes anhaltend über in einem Pt-Schiffchen befindliches Nb_2O_5. — Bildet sich auch beim Erhitzen des Nioboxyduls im trockenen Cl. Weisse, kryst., seidenglänzende Masse, welche sich gegen 400° ohne zu schmelzen verflüchtigt. D. bei 440° 7,87, bei 860° 7,89. An der Luft unter Entwickelung von HCl und Bildung von kryst. Niobsäure zersetzbar. H_2O zersetzt es unter starkem Erhitzen und Bildung von amorpher Säure. In HCl unlösl., llösl. in absolutem Alk. und kalter Kalilauge, in Lsg. von K_2CO_3 beim Kochen.

Niob und Brom.

Niobbromid $NbBr_5$; MG. 492,2; 100 Thle. enthalten 80,9 Br, 19,1 Nb. Wird aus einem vorher im CO_2-Strome geglühten Gemenge von Nb_2O_5 und Kohle durch Ueberleiten von Br-haltiger CO_2 als purpur-

rothe Masse erhalten. Die Farbe ist bei gelindem Erwärmen im Br-Dampf beständig, bei stärkerer Hitze aber wird es gelb. Ist flüchtig (H. Rose, P. A. **104**. 442).

Nioboxybromid $NbOBr_3$ entsteht durch Glühen eines Gemenges von Nb_2O_5 mit etwa 2 Thln. Kohle, zuerst im CO_2Strom, dann in reinem Br-Dampf; gelblich, sehr voluminös, lässt sich, ohne zu schmelzen, im Br-Dampf sublimiren. In einer CO_2-Atmosphäre sublimirt, verwandelt es sich in Nb_2O_5. H_2O zersetzt es in Nb_2O_5 und HBr.

Niob und Fluor.

Niobfluorid $NbFl_5$; MG. 189; 100 Thle. enthalten 49,6 Nb, 50,4 Fl. Bildet sich beim Auflösen von Nb_2O_5 in HFl. Die Lsg. kryst. nicht, beim Verdampfen zur Trockne resultirt unter Entweichen dicker, weisser Dämpfe Nb_2O_5. Mit Fl-Metallen entstehen bei Gegenwart von viel HFl Doppelfluoride, bei Gegenwart von wenig HFl Verbindungen von Fluoriden und Nioboxyfluorid. Saure Doppelsalze erhält man durch Auflösen von kohlensauren Salzen und von Nb_2O_5 in konz. HFl (Santesson, Bl. [2] **24**. 53).

Nioboxyfluorid $NbOFl_3$ wird durch Schmelzen eines Gemenges von Nb_2O_5 und Fluorcalcium in einem Strome von HCl bei Rothglut erhalten; kleine, auf polarisirtes Licht einwirkende Kryst. (Joly, C. r. **81**. 1266).

$2KFl,3NbO_2Fl$, weisse, mikroskopisch kleine Kryst. (Krüss und Nilson, B. **1887**. 1689).

Kaliumnioboxyfluorid $3KFl,NbOFl_3$ erhielt Baker durch Schmelzen von Niobpentoxyd mit überschüssigem saurem KFl in kleinen regulären Kryst.

Ammoniumnioboxyfluorid $3NH_4,Fe,NbOFl_3$ bildet Octaëder und Würfeloctaëder (Baker, Am. Soc. **35**. 760).

$2KFl,NbOFl_3 + H_2O$, dünne Blättchen,
$5KFl,3NbOFl_3 + H_2O$, monokline Prismen,
$4KFl,3NbOFl_3 + H_2O$, rectanguläre Prismen und
$HFl,3KFl,NbOFl_3$ erhielt Marignac (A. ch. [4] **8**. 34).

Ammoniumniobfluoridoxyfluorid $3NH_4Fl,NbFl_5,NbOFl_3$ erhielt Marignac durch Erwärmen von Ammoniumnioboxyfluorid in überschüssiger HFl.

Niobpentoxydfluorkalium $2Nb_2O_5.3KFl.5H_2O$ durch Schmelzen von 1 Thl. Pentoxyd mit 3,25 Thln. KFl erhalten. $Nb_2O_5.KFl.3H_2O$ durch Schmelzen von 1 Thl. Nb_2O_5 mit 1,3 Thln. KFl erhalten; verliert H_2O über konz. H_2SO_4.

Niob und Schwefel.

Nioboxysulfür, Rose's Unterschwefelniob Nb_2OS_3. Durch Erhitzen von Nb_2O_5 in einem Strome von CS_2-Dampf bis zur Weissglut erhalten. Durch gelindes Erwärmen von Nioboxychlorid im H_2S-Strome. Schwarzes,

auch bronzefarbenes kryst. Pulver, oder aus dem Oxychlorid erhalten eine schwarze Masse, die beim Erhitzen an der Luft mit S-Flamme zu SO_2 und Nb_2O_5 verbrennt.

Niob und Stickstoff.

Niobnitrid, Stickstoffniob durch Erhitzen von Nb_2O_5 in trockenem NH_3 bis zur Weissglut erhalten; tiefschwarzes Pulver, welches beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt und beim Glühen an der Luft mit lebhaftem Glanz verbrennt. Durch Erhitzen von Nioboxychlorid in trockenem NH_3 bis zur Sublimation des gebildeten NH_4Cl. Entwickelt mit KOH erh. NH_3 und wird von den meisten Säuren nicht angegriffen.

$Nb_5O_5N_5C$ (H. Rose, P. A. **111**. 427) entsteht durch Erhitzen von Nb_2O_5 in Cyangas als tiefschwarzes Pulver. 3NbC,2NbN entsteht beim Erhitzen von Natriumniobat im Graphittiegel auf 1200°; bronzefarbene Prismen (Deville, C. r. **66**. 183), oder grauviolette, lange Nadeln (Joly, Bl. [2] 25. 506). Wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob.

Niob und Kalium.

Kaliumhexaniobat $K_8Nb_6O_{19} + 16H_2O$ wird durch Schmelzen des Pentoxyds mit dem zweifachen Gewicht Pottasche, Lösen in H_2O und Verdunsten im Vakuum erhalten; grosse, glänzende, monokline Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Tantalat (∞P, ∞P∞ und oP). Verwittert an der Luft und verliert bei 100° 14,5 H_2O ($12H_2O = 14,71$). Auf dem Platinblech erh., schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wird dann trocken, bei Rothglut gelb. Die wässerige Lsg. gibt beim langsamen Verdampfen $K_{16}Nb_{14}O_{43} + 32H_2O$ (Marignac, A. ch. [4] 8. 20).

Kaliumniobat $K_6Nb_4O_{13} + 13H_2O$ entsteht durch Zusatz von überschüssiger Kalilauge zu dem Hexaniobat; schöne, aber rasch verwitternde, rhombische Kryst. von octaëdrischem Habitus.

$2K_2Nb_4O_{11} + 11H_2O$ wird durch Schmelzen des Pentoxyds mit dem gleichen Mol. Pottasche erhalten.

$K_4Nb_2O_7 + 11H_2O$ entsteht bei grossem Ueberschusse von Pottasche.

Niob und Natrium.

Natriumniobat $Na_{16}Nb_{14}O_{43}$ (Rose), $Na_{12}Nb_{10}O_{31}$ (Blomstrand) entsteht durch Zusammenschmelzen von Nb_2O_5 oder Niobsäure mit NaOH. Nach dem Ausziehen des überschüssigen NaOH durch etwas H_2O löst sich das Salz in warmem H_2O, scheidet sich aber beim Zusammentreffen mit NaOH wieder kryst. ab. Man erh. Niobsäure mit NaOH, filtr., löst das zurückbleibende Salz in warmem H_2O und dampft

ein. Man schmilzt Nb_2O_5 anhaltend bei hoher T. mit Na_2CO_3. Durch Lösen gleicher Theile Kaliumnioboxyfluorid und NaOH in kochendem H_2O. Das Salz kryst. beim Erkalten (Herrmann, J. pr. **111**. 243).

Kryst. mit verschiedenen Mengen H_2O und verliert bei 100° den grössten Theil des H_2O; der Rest wird energisch zurückgehalten. Beim Glühen entsteht saures Salz und NaOH. Die Löslichkeit in H_2O wechselt mit dem H_2O-Gehalt des Salzes.

$Na_2Nb_2O_6$ wurde beim Schmelzen von Nb_2O_5 mit Na_2CO_3, Ausziehen der Schmelze mit H_2O, Lösen des Rückstandes und langes Stehen der Lsg. erhalten. Lösl. in warmem H_2O, verliert bei 100° 22,93 H_2O (6 Mol. = 23,59) (H. Rose).

Natriumkaliumniobat entsteht durch Versetzen einer wässerigen Lsg. eines niobsauren Kaliumsalzes mit natronhaltigem KOH; weisser, pulveriger Niederschlag, in der alkalischen Flüss. unlösl., wlösl. in H_2O (Marignac).

Natriumammoniumniobat $(NH_4)_{10}Na_2Nb_{48}O_{126} + 30H_2O$ entsteht als voluminöser Niederschlag bei Zusatz von überschüssigem Chlorammonium zu wässeriger Lsg. von Natriumniobat (Rammelsberg).

Gadebusch.

Gold.

Au; AG. 196,64; W. 1 und 3.

Geschichtliches. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Vitruv und Plinius beschrieben das Amalgamiren des Au, Basilius Valentinus das Knallgold, Andreas Cassius den Goldpurpur, welchen Kunkel zur Bereitung des Rubinglases verwandte.

Vorkommen. Gediegen in allen Erdtheilen, besonders in Nordamerika, Australien (Wolff, Zeitschr. geol. Gesellsch. **29**. 82. Jahrb. Miner. **1877**. 856), in Siebenbürgen, Ungarn, am Ural und in Afrika. Gediegenes Au enthält stets 1% bis 40% und mehr Ag, ein Metall mit 36% und mehr Ag ist das „güldische Silber" (Electrum). Das natürliche Goldsilber kryst. tesseral und zeigt je nach dem Gehalt an beiden Metallen verschiedenes SG. und vesrchiedene Farbe (Mallet, Phil. Mag. J. **37**. 393; Marsh, Sill. Am. J. [2] **33**. 190; Northcote, Phil. Mag. [4] **6**. 390; Oswald, P. A. **77**. 96; Phipson, Ch. N. **24**. 99; Pietzsch, Arch. Pharm. [2] **98**. 142; Rivot, Ann. Min. [4] **14**. 67; G. Rose, P. A. **23**. 161; Tersel, C. r. **59**. 1047; Teschemacher, Chem. Soc. Qu. J. **2**. 193; Thomas, Phil. Mag. [4] **1**. 261; Ward Clarke's Researches in Southern Gold Fields. Sydney **1860**. 276; Williams, Ch. N. **21**. 84; Avdejef, P. A. **53**. 153; Boussignault, A. ch. **24**. 408; **45**. 440; Forbes, Phil. Mag. [4] **29**. 129; **30**. 142; **34**. 340; **37**. 321; Fordyie, Phil. Trans. **1776**. 523; Genth, Sill. Am. J. [2] **45**. 31; Henry a. g. O. [3] **34**. 205; Hjortdahl, C. r. **67**. 722; Hofmann, A. **70**. 255; Hunt, Sill. Am. J. [2] **20**. 448; Keil, B. H. Z. **1853**. 3; Klaproth, Beitr. **4**. 1; Levol, A. ch. **27**. 310). Gediegenes Pt ist häufig goldhaltig, ferner kommt Au vor in Verbindung mit Hg als Goldamalgam, mit Te in gediegenem Te, mit Ag und Te als Sylvanit, Calaverit, Petzit und Schrifterz, mit Pb und Te als Nagyagit, mit Pb, Fe, Sb und S als Blättererz, desgleichen mit zersetztem Eisenkies, Kupferkies, Arseneisen und einem Gemenge von 2,5 Thln. Quarz und 1 Thl. Scheelit in einem Mineral der Charity-Grube im Idaho-Territorium (Sill. Am J. [3] **13**. 451; Zeitschr. f. Kryst. **1**. 497), als schwarzes Au von Nertschinsk, einem Goldmineral, das mit einer Rinde von Quarz und Braunstein umgeben (H. Frauschold, Jahrb. Min. **1876**. 636; **1877**. 497). Natürliches Au von Punta Arenas

hatte die Zusammensetzung Au 91,76, Ag 7,47, Cu 0,25, Fe_2O_3 1,22 (Flight, Phil. Mag. [5] 9146; J. **1880**. 349). Ag-haltiges Waschgold von Montgomery County, Virginia, enthält nach S. Porcher (Chem. News **44**. 189) Au 65,31, Ag 34,01, Cu 0,14, Fe 0,20, Quarz 0,34 und besitzt das SG. 15,46. Waschgold von Punta Arenas: Au 91,760, Ag 7,466, Cu 0,248, Fe_2O_3 1,224 (W. Flight, Jahrb. Min. **1881**, Ref. 2. 28). Sogen. Goldnuggets auf sekundären Lagerstätten zeigen verschiedene Zusammensetzung, die von Balarat enthalten 99,25 % Au, von Australien 96 bis 96,6 %, Ganggold von Kalifornien dagegen 87,5 bis 88,5 %, von Siebenbürgen 60 %, von Nevada 33,3 bis 55,4 %. Palladiumgold, Porpezit aus der Capitania Porpez (Brasilien) und von Taguaril bei Subara (Minas Geraes, Brasilien) 91,06 % Au und 8,21 % Pd, SG. 15,73. Seamon (Chem. News **46**. 216; J. **1882**. 1522). Goldproben von Birma enthielten 87,66 Au, 5,96 Ag, 1,95 Kupferkies, 1,09 Quarz, 0,32 Magneteisenstein (Romanis, Chem. News **54**. 278); Blackgold (Wismuthgold), Maldonit, enthielt 64,21 Au, 34,40 Bi, 1,39 SiO_2. Viele S-Metalle Pyrite, Bleiglanz, Kupferkies, Rothgültigerz, Antimonglanz, Molybdänglanz, Zinkblenden, Arsenkiese, enthalten meist geringe Mengen Au (Echfeldt, Répert. chim. appl. 3. 447; Techn. J. B. **1861**. 88), ebenso findet sich Au fast in allem Bleiglanz, im metallischen Pb, Cu, Sb. Analysen von natürlichem Au s. Williams (Ch. N. **21**. 84; J. **1870**. 1270); Phipson (Ch. N. **23**. 99; J. **1871**. 1131); Wibel (B. **1871**. 139; J. **1871**. 1131). In geringen Mengen kommt Au auch im Sande der Flüsse (Rhein, Rhône, Colorado etc.) vor. Das Meerwasser enthält nach Sonstadt (Chem. News **26**. 159) etwas Au.

Darstellung. 1. Aus Erzen oder Goldsand durch Waschen, Einschmelzen mit Flussmitteln, z. B. Borax, Behandeln der angereicherten Erze mit Hg oder Natriumamalgam und Dest. des erhaltenen Goldamalgams. Der Zusatz von Na wirkt der Bildung von fein vertheiltem und somit unwirksamem Hg entgegen (Polyt. J. **177**. 476; **181**. 119; **183**. 34 und 391. Muspratt, 4. Aufl. III. 1759). Johnson, Field und Beemann wenden, um das „Krank- oder Mehligwerden“ des Hg zu verhindern, Zinkamalgam an. — 2. Sollen die Au-haltigen Erze ausser auf Au auch noch z. B. auf Ag und Cu verarbeitet werden, so scheidet man in üblicher Weise erst diese ab und aus den Rückständen dann Au. — 3. Nach Plattner entzieht man Au-haltigen, vorher gerösteten Kiesen das Au durch HCl-freies Chlorwasser, fällt mit H_2S, löst den Niederschlag in Königswasser und fällt nochmals durch Eisenvitriol (Kerl, Metall. Hüttenkd. 4. 369). Aus ähnlichen Hüttenprodukten, denen man durch verd. H_2SO_4 Cu und Fe, durch konz. H_2SO_4 Ag entzogen, kann Au auch direkt durch Königswasser gewonnen werden. — 4. Durch Verschmelzen von Au- und Fe-haltigem Quarz oder Sand mit Reduktions- und Flussmitteln und Abscheiden des Au aus dem Rohprodukt durch H_2SO_4 (Kerl's Hdb. d. metall. Hüttenkd. 2. Aufl. 1865, 4. 355; Ulrich, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1859**. 213). — 5. Erze, die lediglich auf Au zu verarbeiten sind, werden mit Schwefelkies zusammengeschmolzen, der erhaltene Rohstein wird geröstet und mit kupferkieshaltigen Erzen verschmolzen. Dem gerösteten Kupfersteine entzieht man durch HNO_3 das Cu, schmilzt den erhaltenen Au- und Ag-haltigen

Schlamm mit Pb zusammen und verarbeitet ihn in bekannter Weise weiter (Freiberger Jahrbuch 1862; J. **1862**. 643). — 6. Nach Odling erhält man ein viel Au enthaltendes Ag als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von gerösteten Pyriten auf Cu (Monit. scientific. [3] **7**. 1209). — 7. Für die Darstellung von Au aus Sb- oder As-haltigen Erzen wird das zerkleinerte Erz in einer Retorte bei Dunkelrothglut der Einwirkung von H ausgesetzt, As sublimirt, H_2S entweicht. Der Schwefelkupfer haltende Rückstand wird nach dem Zerreiben geröstet und mit 12 % kalter H_2SO_4 behandelt. Das Cu fällt man aus dieser Lsg. durch Fe und behandelt zur Entfernung von Antimonchlorid mit konz. HCl. Der nunmehr erhaltene Rückstand wird auf Au mit Hülfe des Amalgamationsverfahrens weiter verarbeitet (Ch. Z. **1880**. 667). — 8. Designolle begründet auf die Fähigkeit des Au, in Gegenwart von Fe mit Quecksilberchlorid Goldamalgam zu bilden, einen Prozess der Goldgewinnung aus Sb- und Te-haltigen Erzen (Bl. [2] **35**. 471, 534; **36**. 121; Ch. de Vaureal, D. **248**. 43; B. **1883**. 580). — 9. Zur Darstellung von Au aus Nagyagit behandelt man das gepulverte Mineral mit konz. HCl und löst den darin unlösl. Theil in HNO_3. Alles Au und der grösste Theil des Te ist in der Lsg. enthalten, und wird ersteres durch kryst. Fe_2Cl_6 gefällt (Stolba, Ch. C. **1882**. 746; J. **1882**. 1361). — 10. Zur Verarbeitung von Au führendem Kupferstein wird letzterer zerkleinert und in einer Muffel mit NH_4Cl erh. Hierdurch wird Au in Chlorid übergeführt und kann nun durch Natriumhyposulfit gelöst werden (Mauhés, D. **256**. 227 Patent). — 11. Nach Simpson soll man Golderze mit Lsg. von Cyankalium, Ammoniumkarbonat und NaCl behandeln und aus den erhaltenen Auszügen Au fällen (D. **258**. 168, Patent). — 12. Cassel benutzt die rasche Löslichkeit des Au durch elektrolytisch entwickeltes Cl bei Gegenwart von gelöschtem Kalk zur Abscheidung aus Erzen (Monit. scientif. [3] **15**. 94; D. **257**. 286, Patent). — 13. Hollick verwendet bei der Goldgewinnung durch Amalgamation statt Hg eine leicht schmelzende Legirung von Pb, Sn, Zn, Bi und Hg (D. **258**. 166, Patent). — 14. Egleston beschreibt eine Methode der Extraktion von Gold- und Silbererzen mit Natrium- bezw. Calciumhyposulfit (D. **252**. 211, 515; **259**. 505; J. **1884**. 1702, 15). Von der Campbell Mining Company werden die gepulverten und gerösteten Erze mit Pb geschmolzen (D. **252**. 211, 515; **253**. 505; J. **1884**. 1704). — 15. Barker scheidet das Au und Ag mit Hülfe von Elektrizität und Hg ab (D. **251**. 32; D.R.P. Nr. 22619; J. **1884**. 1717). — 16. Das durch Rösten von S, As und Sb befreite Erz wird mit H_2SO_4 und Chlorkalk behandelt. Die erhaltene Goldlauge wird in der üblichen Weise weiterverarbeitet (Newberg-Vautin, B. H. Z. **1888**. 69). — 17. Beim Behandeln der Golderze nach dem Amalgamationsverfahren bleibt die Extraktion des Au unter Umständen unvollständig. Molloy beseitigt diesen Uebelstand durch Anwendung des elektrischen Stromes (B. H. Z. **1880**. 70). — 18. Atkins scheidet Au aus den Erzen direkt durch Elektrolyse ab (D.P. 45774). — 19. Die Cassel Gold Extracting Company behandelt Golderze mit einer Cyan enthaltenden Lsg. (D.P. 47358). Nach den beschriebenen Methoden erhält man Legirungen von Au und Ag, die entweder eine direkte Weiterverarbeitung auf reines Au ermöglichen oder durch oxydirendes Schmelzen mit oder ohne KNO_3 von Cu, Pb, Bi, Sb, As und anderen Verunreinigungen zu befreien sind.

Die Abscheidung des reinen Au erfolgt auf trockenem, häufiger auf nassem Wege.

Goldscheidung auf trockenem Wege. 1. Durch Cl. Affinirung durch Cl. Goldsilber wird unter Zusatz von Borax in mit letzterem glasirten Tiegeln geschmolzen und durch den Deckel feuchtes Cl in die Schmelze eingeleitet, Ag geht hierbei in AgCl über, welches schmilzt und vom Au abgegossen werden kann (Müller, Chem. Soc. J. [2] 6. 506; J. **1868**. 907; Ch. N. **21**. 229, 241; J. **1870**. 1071; B. H. Z. **31**. 8; E. Dumas, Bull. Soc. d'Encour. [2] **19**. 443; Leibius, Ch. N. **27**. 121; Polyt. Centr. **27**. 446). — 2. Cämentation. Die granulirte oder zu Blech ausgewalzte Legirung erh. man mit einem Gemenge von 4 Thln. Ziegelmehl, 1 Thl. NaCl und 1 Thl. geglühtem $FeSO_4$ zur dunklen Rothglut. Das hierbei sich entwickelnde Cl vereinigt sich mit dem Ag zu AgCl resp. zu Chlorsilbernatrium, das von dem Ziegelmehl aufgesogen wird. Au bleibt hierbei ungeschmolzen zurück (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1003). — 3. Guss mit Schwefel. Durch Schmelzen der granulirten Legirung mit S wird das Ag in Ag_2S umgewandelt, welches schmilzt und das fein vertheilte Au einschliesst. Fügt man nun PbO zu, so erfolgt die Reduktion eines Theils des Ag_2S zu Ag, das sich dann mit dem Au als goldreichere Legirung ansammelt. Diese Legirung wird mit HNO_3 (Scheidung durch die „Quart“ s. u.) behandelt (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1003). — 4. Guss mit Schwefelantimon. Fügt man zu der in einem Graphittiegel geschmolzenen Legirung unter Umrühren 2 Thle. Schwefelantimon, welchem, wenn der Ag-Gehalt mehr als ein Drittel beträgt, eine angemessene Menge S zugesetzt wird, so vereinigt sich Au mit Sb, welche Legirung durch Glühen an der Luft oder Schmelzen mit KNO_3 von Sb befreit wird (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1003). — 5. Aus Goldbädern kann das Metall durch Eindampfen der Flüss., Trocknen, Behandeln mit PbO und Abtreiben der Legirung von Au und Pb erhalten werden (Allen, A. **1**. 178). — 6. Mit Vortheil wird auch Cd zur Scheidung des Au verwandt, das unter einer Decke von Cyankalium mit der Goldlegirung zusammengeschmolzen wird. Nach dem Schmelzen wird das KCN in H_2O gelöst und die Legirung mit HNO_3 vom SG. 1,2 behandelt (Balling, Ch. C. **1880**. 41; Z. f. a. Ch. **1880**. 200). — 7. Um Cu-reiche Ag-Legierungen, die gleichzeitig viel Au enthalten, zu scheiden, ist von Rössler ein älteres Verfahren weiter ausgebildet worden. Die Legirungen werden mit soviel S geschmolzen, dass Cu und Ag vollständig in die S-Metalle übergeführt werden. Beim Aufblasen von Luft auf die geschmolzenen Schwefelmetalle entweicht SO_2 und das geschmolzene Ag und Au sinken zu Boden (D. **244**. 222; Ch. C. **1882**. 543; J. **1882**. 1385). — 8. Aus cyanhaltigen Rückständen gewinnt man Au durch Erhitzen der eingedampften Masse mit PbO zur Rothglut und Behandeln der Pb-Au-Legirung mit HNO_3 oder durch Kochen mit Zinnoxydulnatron. Das Zinngold wird in üblicher Weise weiter behandelt (Ch. Z. **1880**. 667).

Goldscheidung auf nassem Wege. 1. Mit HNO_3 (Scheidung durch die Quart). Die granulirte Legirung, die auf 3 Thle. Ag ca. 1 bis 1,75 Thle. Au enthalten soll, wird zuerst mit kalter verd., dann kochender Cl-freier

HNO_3 vom SG. 1,32 behandelt. Das gebildete $AgNO_3$ wird durch Auslaugen mit heissem H_2O entfernt und das zurückgebliebene Au unter einer Decke von Borax und KNO_3 geschmolzen; Ag-freies Au wird auf diese Weise aber nicht erhalten (Pettenkofer, D. **104**. 129). — 2. Mit Königswasser. Ag-armes Au wird durch wiederholtes Behandeln hiermit in eine Lsg. von Goldchlorid und sich abscheidendem AgCl umgewandelt. Aus der Goldchloridlsg. wird das Au nach Abdampfen der HNO_3 durch $FeSO_4$ als braunes Pulver gefällt (Gmelin-Kraut, Lehrb. III. 1004). — 3. Mit H_2SO_4. Die Legirung wird so lange mit einer H_2SO_4 vom SG. 1,848 erw., als sich noch SO_2 entwickelt. Durch Abgiessen der Lsg. und Auskochen mit H_2O werden Ag und event. Cu entfernt. Das als Pulver zurückbleibende Au muss nochmals wiederholt mit H_2SO_4 behandelt und von den letzten Resten von Ag durch Schmelzen mit Natriumhydrosulfat befreit werden. Um auch etwa vorhandenes Pt zu entfernen, wird mit KNO_3 geschmolzen (Pettenkofer, D. **104**. 118; **111**. 357; J. **1847**. 1027; **1849**. 635; Sobolewsky, A. **24**. 94; Jordan, J. pr. **9**. 49; Kerl's Handb. der met. Hüttenkd. 1865. **4**. 387). Das auf diese Weise erhaltene Au enthält nach Rössler stets ca. 0,002 % Ag und Spuren von Pt und Pd, die durch Lösen in Königswasser, Fällen mit Eisenchlorür, Auswaschen, Trocknen und Schmelzen mit Borax und KNO_3 entfernt werden können (A. **180**. 240). — 4. Nach Levol fällt man die Goldlsg. nicht mit Fe-Salz, sondern durch mit HCl und H_2O verd. Antimontrichlorid (D. **41**. 232). Brescius fällt mit Oxalsäure (D. **41**. 232). Weisskopf (D. **210**. 69) entfernt zunächst durch Abdampfen die überschüssige Säure, verd. stark und fügt bei Abschluss von Licht eine verd. Lsg. von NaOH, Alk., und Aldehyd zu. Um das Au als Schwamm zu erhalten, fällt man nach dem Sättigen eine ca. 10%ige Au-Lsg. mit gepulverter kryst. Oxalsäure (Prat, D. **196**. 583). — 5. Elektrolytisch trennt man Au von den übrigen Metallen, indem man ca. 8 mm dicke Platten der Legirung in eine verd. Lsg. von Kupfernitrat stellt und zum Pole eines ziemlich schwachen Stromes macht. Der —Pol, 15 cm vom +Pol entfernt, besteht aus Cu-Platten, auf denen sich Cu und Ag absetzen, Zn, Fe, Pb, Ni, Mn, deren Salze eine Bildungswärme von 30 cal. besitzen, gehen in Lsg., während am +Pol sich ein 6 bis 7% Ag enthaltendes Au abscheidet. — 6. Behandelt man Golderze oder Au-haltige Legirung mit Cyankalium oder einer alkalischen Cyanverbindung, so werden Ag und Au in die Cyanide übergeführt, aus welchen sie durch Behandlung der Doppelcyanide mit Zinkgranalien erhalten werden können (The Cassel Gold Extracting Company, Glasgow D.P. 47358. 21. XII./87 Kl. 40. Andere Scheidungsmethoden s. Péligot, Repert. chim. appl. 3. 113; J. **1861**. 891; Bolley, Sch. Gewb. **1853**. 8; J. **1853**. 727; Hüber, D. **168**. 384; J. **1863**. 72; Wysocky, Oest. Z. f. Berg- und Hüttenw. **1857** Nr. 26; J. **1857**. 613; Böttger, J. pr. **36**. 317; Redtel l. c. **38**. 169; Dubois, A. min. [5] **6**. 518; J. **1855**. 847; Warrington, Chem. Soc. Qu. J. **13**. 31; J. **1860**. 683; Mascazzini, Repert. chim. appl. **2**. 147; 3. 46; J. **1860**. 683).

Technik der Goldgewinnung. Die technische Goldgewinnung schliesst sich an die oben beschriebenen allgemeinen Darstellungsmethoden eng an, sie variirt natürlich sowohl nach der Beschaffenheit und Art des

Vorkommens der Erze, als auch nach den lokalen Verhältnissen, d. h. nach den gerade zur Verfügung stehenden, zum Maschinenbetrieb geeigneten Naturkräften.

Waschprozess, das am häufigsten für Au-haltigen Sand oder für verwittertes, Au führendes Gestein angewandte Verfahren. Die dabei möglichen Verluste, die von der zu verarbeitenden Masse, sowie von der Form des Au, ob Blättchen oder Körner, abhängen, können recht bedeutend werden und über 50% betragen; die gleichzeitige Anwendung von Na-haltigem Hg vermindert diese Verluste sehr wesentlich. Das Waschen wird in geeigneten Gefässen vorgenommen, man benutzte ursprünglich ein einfache flache Schüssel aus Zinn oder Holz, füllte sie mit Au-haltiger Erde und schwenkte sie unter H_2O, bis die erdigen Bestandtheile entfernt waren. Eine Verbesserung war die „Wiege“ mit einem Boden aus grobem Tuch, auf dem die Erze lagerten, das Ganze war auf Rollen gesetzt; man liess nun von oben einen Wasserstrahl auf das Tuch fallen, während man gleichzeitig die Wiege hin und her bewegte. Dieser Apparat wurde aber bald von dem Longtom, einem langen Kasten mit starkem Gefäll, dann durch die Schleuse und endlich durch den noch jetzt üblichen hydraulischen Abbau verdrängt. Bei letzterem lässt man einen unter sehr hohem Druck stehenden Wasserstrahl auf die Erze wirken. Der aufgeweichte Lehm und Sand wird durch Gräben, unterirdische Kanäle und sehr tiefe und lange Schleusen geleitet; in denen sich das Au absetzt (Percy, „Metallurgie des Silbers und Goldes“ 1881).

Gewinnung des Berggoldes ist wieder nach der Beschaffenheit der Erze, ob gediegen, in Quarz oder mit anderen Metallen vererzt, ganz verschieden. Im Allgemeinen kann man zwei Hauptabtheilungen bei der Gewinnung unterscheiden:

a) Zerkleinerung und Amalgamation wird zusammen vorgenommen. Die Erze werden in steinernen Trögen mittelst Pistills zerkleinert und mit H_2O und Hg zusammengerieben, oder man bringt sie in geeigneten Kollermühlen mit Hg zusammen. Der Verlust an Hg ist dabei sehr bedeutend.

b) Zerkleinerung und Amalgamation werden getrennt vorgenommen. Das vorher in Pochwerken etc. zerkleinerte Erz wird in Goldmühlen mit Hg in Berührung gebracht.

Das erhaltene Goldamalgam wird durch Leder gepresst, geglüht und das entweichende Hg wieder kondensirt. Der Prozess wird in Glockenapparaten oder Retortenöfen vorgenommen.

Gewinnung von Au aus goldhaltigen, geschwefelten Erzen.

a) Amalgamation. Die Erze werden in Fortschaufelungsöfen oder im Brückner'schen Rotirofen geröstet und in üblicher Weise amalgamirt.

b) Schmelzprozess wird der hohen Kosten wegen in der Regel nicht für eigentliche Golderze, sondern nur bei Au-haltigen Pb-, Cu-, Ag-Erzen und Schwefelkiesen angewandt. Als Extraktionsmittel dient Pb, das im Erz schon vorhanden oder zugefügt wird; Schwefelkiese werden vorher abgeröstet. Die Entgoldung wird mit flüssigem Pb auf

kesselförmigen Herden oder mit festen Pb-Erzen in Schachtöfen vorgenommen (Eintränkarbeit). Die erhaltene Pb-Legirung wird schliesslich im Flammenofen abgetrieben. Sehr Au-armes Pb wird nach Parke mit Zn entgoldet. Cu-haltige Erze werden in üblicher Weise auf Schwarzkupfer verarbeitet, das durch Behandeln mit H_2SO_4 in Lsg. gebracht wird; die Lsg. fliesst durch lange Gerinne, in denen $CuSO_4$ Au-Theilchen einschliessend auskryst.

Plattner's Chlorationsprozess. Die Erze werden vollständig abgeröstet und mit Cl behandelt. Die Oxyde bleiben unangegriffen, während Au in Chlorgold umgewandelt und durch Auslaugen mit H_2O gewonnen werden kann (Percy, „Metallurgie des Silbers und Goldes" 1881; Stölzel, „Metallgewinnung" 1886; vgl. Cragg, D. P. 51117).

Eigenschaften. Reines Au ist metallglänzend, sehr politurfähig und sattgelb, in feiner Vertheilung braun und glanzlos, in sehr dünnen Blättchen bald mit blauer, bald mit grüner Farbe durchscheinend (Stein, J. pr. [2] 6. 172). Nach Ehrenberg (P. A. **24**. 40) tritt die Durchsichtigkeit erst ein, wenn die Dicke der Goldplatte 0,00436 mm beträgt. Kryst. in Formen des tesseralen Systems. Die meist kleinen Kryst. zeigen die mannigfaltigsten Kombinationen, oft durch Ausdehnung einzelner Flächen zu draht-, moos-, haar- oder blechförmigen Gebilden verzerrt; beobachtet wurden O, $\infty O \infty$, $3O3$, $2O2$, $\infty O2$, $3O\frac{5}{3}$ (G. Rose, P. A. **23**. 196; Naumann l. c. **24**. 384; Chester, Sill. Am. J. [3] **16**. 29), nadelförmige, hexaëdrische, Durchwachsungszwillinge von Vöröspatak, nach einer Kante zwischen $\infty O \infty$ und O linear gestreckt (G. v. Rath, Jahrb. Min. **1876**. 876). Liversidge (Ch. N. **35**. 68) erhielt beim Rösten Au-haltigen Misspickels nach Vertreibung des As und S das Au in rundlichen, pilzähnlichen Auswüchsen, die unter dem Mikroskope aus kapillaren, spiralförmigen Drähtchen zusammengesetzt erschienen. Octaëdrische Kryst. im Au von Sysertsk im Ural (Helmacker, Min. Mitth. **1877**. 1; Z. f. Kryst. **1**. 511; J. Min. **1877**. 643); Lewis mass an Kryst. $\infty O4$ und $8O8$ (Phil. Mag. [5] **3**. 456; Z. f. Kryst. **1**. 67). Unterwirft man eine Lsg. von Goldchlorid und NH_4Cl in einer flachen Schüssel der Elektrolyse, so scheidet sich Au in federförmigen oder farnkrautartigen Krystallgebilden aus (Lindbom, Bl. [2] **29**. 416; J. **1878**. 332).

Gewalztes Au ist nicht krystallinisch, wird es aber beim Erhitzen auf Rothglut (Demarçay, C. r. **95**. 183). Aus konz. Lsg. durch $FeSO_4$ gefälltes Au bildet kleine Würfel, das durch Oxalsäure gefällte eine zusammenhängende, aus Octaëdern oder grösseren sechs- und dreiseitigen Tafeln bestehende Haut (Rose, P. A. **73**. 8). Amylalkohol fällt aus heisser Lsg. kleine glänzende Octaëder. Erh. man ein etwa 5% Au enthaltendes Amalgam acht Tage lang auf 80° und trägt schliesslich den Rückstand in heisse HNO_3 von 1,35, so erhält man Krystallaggregate von 6 mm Länge (Krafft, D. **168**. 282; J. **1863**. 288).

Au ist schweissbar, besitzt geringe Elastizität, daher wenig Klang; dem Ag steht es an Härte nach, übertrifft aber das Sn. An Dehnbarkeit stehen ihm alle Metalle nach, es lässt sich zu Platten von 0,0001 mm Dicke strecken und in Draht, von welchem 2000 m 1 g wiegen, ausziehen. Sehr kleine Mengen von Pb, Sb, Bi vermindern die Dehnbarkeit; As, Zn, Ni, Sn, Pt, Cu und Ag thun dies in abneh-

mendem Maasse in der angegebenen Reihenfolge (Chandler, Roberts Scientif. Am. **1871**. 240), ein geringer Gehalt von Si (0,00015) macht Au so weich, dass ein dünner Streifen sich durch sein eigenes Gewicht zu biegen vermag. Unter allen Metallen verbindet sich Au am leichtesten mit Hg zu Amalgam; sehr geringe Mengen fremder Metalle modifiziren die Farbe des Au. Festigkeit für 1 qmm bei gegossenem Metall 7,5, bei Drähten 20,3 bis 33,2, bei ausgeglühten Drähten 17,1 bis 18,8 kg. SG. des gegossenen Metalls 19,30 bis 19,33, T. 17,5°, des gehämmerten 19,33 bis 19,34, T. 17,5° (G. Rose, P. A. **73**. 1; **75**. 403).

Au schmilzt bei 1200° (Pouillet), 1250° (Wegele, B. **1879**. 441), 1100° (Pictet, C. r. **1879**. 88), 1035° (Violle, C. r. **1879**. 88) unter starker Ausdehnung, leuchtet im geschmolzenen Zustand mit meergrüner Farbe und zieht sich beim Erstarren stärker zusammen, als andere Metalle, ist daher zu Gusswaaren nicht geeignet (Becquerel, **57**. 885; J. **1863**. 25; Riemsdyk, Ch. N. **20**. 32; J. **1869**. 993). In den höchsten Hitzegraden ist es flüchtig; eine Ag-Platte wird, über durch einen Brennspiegel stark erhitztes Au gehalten, vergoldet (Homberg). Beim Schmelzen von Au-haltigem Pt verflüchtigt sich Au und lässt sich durch Verdichten der Dämpfe sammeln (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 429; J. **1859**. 230; Elsner, J. p. **99**. 257; Napier, Chem. Soc. A. J. **10**. 229; **11**. 168; J. **1859**. 230). Au leitet die Elektrizität ebenso gut wie Cu, weniger gut als Ag. Leitungsfähigkeit von hartem Au = 43,84, weichem = 44,62 bei 0° (Matthiessen und v. Rose); P. A. **115**. 353; Proc. Roy. Soc. **11**. 516; Phil. Trans. **152**. 1; A. ch. (3) **66**. 504. Nach Bénoit (C. r. **76**. 342. Études expérimentales sur la résistance électr., Paris 1873) = 44,06. Beim Erwärmen von 0° bis 100° dehnt sich Au um 0,001466 seiner Länge aus. Linearer Ausdehnungskoëffizient 0,00001443 (Fizeau). Spez. Wärme 0,03244 (Regnault) = 0,0316 (C. r. **89**. 702). Ueber Bildungswärme und Umwandlungswärme der Au-Salze vergl. Thomson (J. pr. [2] **13**. 348 bis 369). Leitungsfähigkeit für Wärme halb so gross wie die des Ag (532:1000, Wiedemann). In dem Funkenspectrum von chemisch reinem Au ermittelte Krüss (A. **238**. 30 bis 77, 241 bis 275; J. **1887**. 603) als hellste Linien: $\lambda = 627,5$; 595,8; 583,8; 564,8; 506,0; 479,2; 448,9 (Hartley, Trans. Dubl. soc. [2] **1**. 1882; Lecoq de Boisbaudran). Au absorbirt bei T., die unter seinem S. liegen, PH_3, den es beim Erkalten unter Spratzen wieder abgibt (Hautefeuille und Perrey, C. r. **98**. 1378; J. **1884**. 1719). Graham berechnete die Absorption von H, CO, CO_2 (A. Suppl. 5. 1). Eine dünne Goldschicht absorbirt das ganze Spectrum schwach (Ch. N. **47**. 121; London. R. Soc. Proc. **35**. 71). Au hält sich an der Luft unverändert, es widersteht Säuren und schmelzenden Alkalien, wird aber von ihnen nicht unbedeutend angegriffen, wenn gleichzeitig ein elektrischer Strom in Anwendung gebracht wird (Schiel, A. **159**. 489). H_2S zeigt keine Einwirkung. In Königswasser und allen Cl entwickelnden Flüss. lösl.; Br verhält sich dem Cl analog. Auch lösl. in ätherischen Lsgn. von Mangansuperchlorid, in Bleisuperchlorid, in den Sesquichloriden und -bromiden des Mn, Ni und Co, in HJ bei Gegenwart von Ae. Heisse konz. H_2SO_4 mit etwas HNO_3 löst Au, aus welcher Lsg. H_2O metallisches Au fällt. Durch Schmelzen mit Borax wird Au blassgelb, durch KNO_3 hochroth. S verbindet sich nicht mit Au, weder in der Kälte noch beim Erh.; beim Schmelzen

mit höheren Sulfiden der Alkalimetalle bildet sich leicht Goldsulfid. AG. 196,64 (Krüss, B. **21**. 126); 196,2 (Meyer und Seubert); 196,7 (Berzelius, Schw. **7**. 44); 196,10 (Levol, A. ch. [3] **30**. 355; J. **1850**. 335); 196,155 (Clarke, Phil. Mag. [5] **12**. 101 bis 112; Am. J. **3**. 263); 196,852 (Thorpe und Laurie, Ch. Soc. Ind. **1887**. 565, 866); 196,762 (Mallet, Ch. N. **59**. 243, 61, 70; Am. Chem. **7**. 12, 73 bis 99, 182 bis 212).

Au tritt in seinen Verbindungen einwerthig (AuX), Oxydul- oder Auro-Verbindungen, dreiwerthig (AuX_3), Oxyd- oder Auri-Verbindungen und fünfwerthig z. B. in $AuCl_3HCl$ auf. Die letzteren besitzen den typischen Charakter der dreiwerthigen Verbindungen, was sich in der Acidität der Hydroxyde geltend macht. Die Gruppe AuO wird Auryl genannt (Schottländer, A. **217**. 363).

Verwendung. Das Au findet in der Kunst zur Anfertigung von Schmucksachen etc., zum Vergolden, zu wissenschaftlichen Zwecken, sowie besonders zu Münzzwecken die mannigfaltigste Anwendung. Seiner physikalischen Eigenschaften wegen wird es jedoch niemals in reinem Zustande verwendet, sondern stets mit weniger edlen oder unedlen Metallen legirt.

Die grosse Widerstandsfähigkeit des Au, sein Glanz und seine Farbe machen seine Verwendung in vielen Fällen wünschenswerth, wo die Herstellung der betreffenden Gegenstände aus reinem Metall der Kosten wegen nicht möglich erscheint. Man überzieht daher andere Metalle, Holz, Glas etc. im Wege des Vergoldens oder Plattirens mit einer mehr oder minder starken Schicht von Au. Man unterscheidet:

1. Die kalte Vergoldung. Die betreffenden Gegenstände werden mit Goldpulver, einer Lsg. von NaCl und Essigsäure abgerieben und später polirt.

2. Feuervergoldung. Die Gegenstände überzieht man nach gründlichem Reinigen mit Goldamalgam und entfernt das Hg durch langsames, nicht zu starkes Erhitzen.

3. Nasse Vergoldung. Man taucht die zu vergoldenden Metalle in eine siedende Lsg. von 5 g Goldchlorid und 150 g $KHCO_3$ in H_2O.

4. Goldplattiren. Um Bleche von Ag und Cu mit einer dickeren Schicht von Au zu überziehen, bringt man Goldblech auf dieselben, erh. sie und lässt sie dann durch Walzen hindurchgehen.

6. Bei der galvanischen Vergoldung findet meistens eine Lsg. von Kaliumgoldcyanid Verwendung. Zur Vergoldung von Glas übergiesst man dasselbe mit einer Lsg. von Natriumgoldchlorid, NaOH, Alk. und Ae.; beim Erwärmen auf 80° scheidet die Flüss. ein Goldhäutchen ab (Liebig, A. **98**. 137).

Gold und Sauerstoff.

Goldoxydul.

Goldmonoxyd, Aurooxyd.

Au_2O; MG. 409,24; 100 Thle. enthalten 96,10 Au und 3,90 O.

Darstellung. Durch Behandeln von Goldchlorür mit kalter, verd. Kalilauge (Berzelius), durch Kochen von Goldchloridlsg. mit Kalium-

acetat, -tartrat oder -citrat und überschüssigem KOH (Figuier, A. ch. [3] **11.** 336). Durch Erhitzen des Hydrats auf 200° (Krüss, B. **1886.** 2541; A. **237.** 274 bis 307; J. **1886.** 482). Ueber lösl. Au_2O vergl. Krüss (A. **237.** 283).

Eigenschaften. Braunviolett, zerfällt mit HCl in Au und Chlorid. H_2SO_4, HNO_3 und CH_3COOH sind ohne Einwirkung, HJ liefert Gelbfärbung und schliesslich AuJ, HBr verhält sich ähnlich. NH_3 liefert eine violette, explosive Verbindung. Zersetzung erfolgt bei 250° (Berzelius, K. Vetensk. Akad. Handlgr. **1813.** 185; Schw. **7.** 43; **34.** 81; A. ch. **18.** 146; Figuier, C. r. **18.** 813; A. ch. [3] **11.** 336; Krüss, Ber. **19.** 2541; A. **237.** 274 bis 307; J. **1886.** 482).

Goldhydroxydul, Goldoxydulhydrat, Goldmonoxydhydrat $Au_3O_2(OH)_2$ (?). Darstellung. Durch Versetzen einer mit überschüssigem Au bereiteten Lsg. von Au in Königswasser mit $KHCO_3$ und Erwärmen (Prat, J. **1870.** 378); durch Zersetzen des Goldmonoxydsulfates mit H_2O und Trocknen bei 100° (Schottländer, A. **217.** 312; J. **1883.** 425); durch Reduktion der Golddoppelbromide mit SO_2 in eiskalter Lsg. (Krüss, A. **237.** 274 bis 307; J. **1886.** 482); durch Behandeln von Goldchloridlsg. mit Merkuronitrat (Figuier, A. ch. [3] **11.** 336).

Eigenschaften. In feuchtem Zustande dunkelviolett, frisch gefällt in kaltem H_2O mit indigblauer Farbe lösl., bei 200° verliert es sein Hydratwasser, während O erst bei höherer T. entweicht, bei 250° erfolgt Zersetzung. Absorptionspectrum, Vogel (Spectralanalyse I, 489).

Anwendung. Zum Vergolden von Porzellan, zur Darstellung eines Fixirsalzes in der Photographie.

Goldoxyduloxyd.

Golddioxyd, Auriaurooxyd.

Au_2O_2; MG. 425,20; 100 Thle. enthalten 92,49 Au und 7,51 O.

Darstellung. Beim langsamen Erhitzen von Goldhydroxyd auf 160° (Krüss l. c.), durch Behandeln von Au mit ungenügenden Mengen von Königswasser, Versetzen bis zum Verschwinden des Niederschlages mit $KHCO_3$, Erwärmen der Flüss. und Trocknen des Hydrates an der Luft (Prat, C. r. **70.** 842; J. **1870.** 379).

Eigenschaften. Dunkelockergelbes Pulver, sehr hygroskopisch (Krüss), löst sich in HCl mit grüner Farbe, liefert mit verd. Flusssäure einen unlösl. Körper (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1008). Die Existenz eines purpurnen Goldoxydes konnte von Krüss nicht bestätigt werden.

Goldoxyd.

Goldtrioxyd, Aurioxyd.

Au_2O_3; MG. 441,16; 100 Thle. enthalten 89,15 Au und 10,85 O.

Aus dem Hydrat durch Trocknen bei 100° (Wittstein, Pharm. Viertelj. **15**. 21; J. **1866**. 264; Krüss l. c.); schwarzbraun, liefert bei Erhitzen über 250° metallisches Au (Morveau, A. ch. **69**. 261; Creuzburg, J. pr. **10**. 380; Proust, Scher. J. **10**. 95; Desmarest, J. pharm. **27**. 219; Buisson, ib. **16**. 629; Buchner, Rep. Pharm. **29**. 1).

Goldhydroxyd.

$Au(OH)_3$; MG. 247,52; 100 Thle. enthalten 79,44 Au, 9,68 O, 10,88 H_2O.

Darstellung. Bei der Elektrolyse und Anwendung einer Goldelektrode (Rundspaden, Dissert. Göttingen **1869**. 42; J. **1869**. 151). Durch Sättigen von wässerigem $AuCl_2$ mit Na_2CO_3, Kochen und Neutralhalten der Flüss. (Figuier l. c.); durch Fällen einer gleichen, kochenden Goldlsg. mit Barytwasser und Entziehen des Baryts aus dem Goldoxydbaryt mit HNO_3 (Dumas, A. ch. **44**. 179; Figuier, J. Ph. [3] **12**. 401; J. **1847/48**. 451; A. **64**. 295); durch Vermischen der gleichen Lsg. mit überschüssigem MgO oder ZnO, Reinigung durch HNO_3 (Pelletier, A. ch. **15**. 5 und 113; Schw. **31**. 305; N. Fr. **5**. 2, 168); durch Versetzen der gleichen Lsg. mit KOH bis zum Lösen des Niederschlages, Zusatz von H_2SO_4 im geringen Ueberschuss und Auswaschen mit H_2O (Frémy, A. ch. [3] **31**. 480; J. **1850**. 333); durch Behandeln der Chloridlsg. mit NaOH, Versetzen der dunkelbraunen Lsg. mit Na_2SO_4 und Erwärmen (Thomsen, J. pr. [2] **13**. 347). Durch Zersetzen von 1 Thl. Auroaurichlorid mit 50 Thln. H_2O, Erhitzen der erhaltenen Lsg. zum Sieden und Eintragen von MgO, bis die rothe Farbe verschwunden ist (Krüss, B. **19**. 2541; A. **237**. 274 bis 307; J. **1886**. 482). Eine von KCl freie Verbindung erhält man durch Eintragen eines Gemenges von Au und MnO_2 in konz. H_2SO_4 von 95% bei 240 bis 250°. Man lässt erkalten und giesst in kaltes H_2O; durch Lösen von Goldnitrat in starker HNO_3 und Eingiessen der klaren Lsg. in 50 Thle. H_2O (Schottländer, A. ch. **217**. 312; J. **1883**. 425). Rundspaden (J. **1869**. 151) beschreibt elektrolytische Darstellung. Ueber explosives Goldoxyd (Hampe, Ch. Ztg. XIV [1891] 1777 bis 1780).

Eigenschaften. Frisch gefällt, hellgelb bis ockerbraun, je nach der Darstellungsweise mit 8 bis 10 Mol. H_2O, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet mit $3H_2O$ (Wittstein, Z. **1866**. 59). In H_2O unlösl., llösl. in HNO_3, zersetzt sich durch das Licht. Bei 100° wird es theilweise reduzirt, bei 250° zerfällt es in Au und O, durch H wird es bei schwachem Erwärmen reduzirt, ebenso durch kochenden Alk., bei Digestion mit alkoholischem KOH wird Au in zarten, glänzenden Schuppen erhalten (Krüss, A. **287**. 274 bis 307; J. **1886**. 382). Dient in der Photographie, in KCN gelöst zum galvanischen Vergolden, zum Färben des Kautschuks, zur Darstellung von Au-Salzen.

Goldsäure. Goldhydroxyd verhält sich Basen gegenüber wie eine Säure und bildet die Aurate. Es löst sich in schwacher überschüssiger Kalilauge, auch in heisser wässeriger Lsg. von KCl und NaCl, wobei sich Aurate, Doppelsalze von Goldchlorid und Kalium- resp. Natriumhydroxyd bilden. Die Aurate der Alkalimetalle sind in H_2O lösl. Die übrigen Salze sind unlösl., sie werden aus den Alkalisalzen durch die entprechenden Salze gefällt, lösen sich aber meist im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Aurate von Ba, Ca, Mg entstehen auch beim Behandeln von Goldchloridlsg. mit BaO, CaO, MgO. Nach Figuier (A. ch. [2] **44**. 167) bildet sich beim Kochen von Goldoxydkali mit wässerigem Alkali Au_2O, welches abgeschieden wird, und Goldpentoxyd (Uebergoldsäure) Au_2O_5 (?), welche als Alkalisalz in Lsg. bleibt (Berzelius, Kritische Betrachtungen hierüber Berzelius, J. B. 25. 199).

Goldhyperoxyd Au_2O_4 (?); 100 Thle. enthalten 86,05 Au und 13,95 O. Durch Lösen von Au in Königswasser, welches überschüssige HNO_3 enthält, und Uebersättigen mit halbgesättigter Lsg. von K_2CO_3 (Prat, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1012). Orangegelbes, lichtbeständiges Pulver, das gegen 200° unter glänzendem, weissem Funkensprühen einen Theil seines O abgibt.

Gold und Chlor.

Goldchlorür.

Goldmonochlorid, Aurochlorid.

AuCl; MG. 232,01; 100 Thle. enthalten 84,76 Au und 15,24 Cl.

Entsteht durch Erhitzen von Goldchlorid auf 120 bis 150° (Figuier, J. Ph. **6**. 84; **8**. 157; Schw. **35**. 342), nach Berzelius auf 180 bis 200° (Lehrb. 5. Aufl. **3**. 1011; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1016); nach Thomsen (J. pr. [2] **13**. 341) auf 185°. Gegen Ende des Erhitzens ist 180° die günstigste T. (Leuchs, J. pr. [2] **6**. 156; Ch. C. **1873**. 20; vergl. Krüss, A. **237**. 276). Gelbweiss, beim Erhitzen gelb werdend, zersetzt sich bei stärkerem Erwärmen in Au und Cl, durch H_2O in Au und $AuCl_2$. Mit NH_3 bildet es eine farblose, in seideglänzenden Nadeln kryst. Verbindung $AuCl.NH_3$ (?) (Blomstrand, Fehling, Handwörterbuch d. Chem. III. 480). Man erh. eine $AuCl_3$-Lsg. auf 100° (Löwe, D. **278**. 167).

Kaliumgoldchlorür, Kaliumaurochlorid, AuCl.KCl; MG. 306,41; 100 Thle. enthalten 75,72 AuCl, 24,28 KCl; entsteht durch Schmelzen von Kaliumgoldchlorid; geschmolzen schwarzbraun, durchscheinend, nach dem Erkalten gelb. Zersetzt sich in verschlossenen Gefässen bei Rothglut nicht, aber beim Auflösen in H_2O oder HCl in Au, KCl und $2(KCl.AuCl_3) + H_2O$ (Berzelius, N. Edinb. J. of science 3. 288).

Natriumgoldchlorür, Natriumaurochlorid Au.ClNaCl oder 4NaCl. AuCl.$AuCl_3$ (?) durch Eintropfen einer sauren Goldchloridlsg. in überschüssiges unterschwefligsaures Natrium; feine, farblose Nadeln, lösl. in Alk., unlösl. in H_2O, färbt die Haut nicht (Meillet, J. Pharm. 3. 447; Berzelius, J. **24**. 242; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1034).

Goldchlorürchlorid, Auroaurichlorid, Golddichlorid $AuCl_2$(?) oder Au_2Cl_4. Die von Prat (C. r. **70**. 840; J. **1870**. 378; Meillet, Berz. J. **24**. 242) und Thomsen (J. pr. [2] **13**. 337) beschriebene Verbindung besteht nach Krüss und Schmidt (Dissert. München **1887**; B. **1887**. 2634; B. **1888**. Ref. 279 und 702; J. pr. [2] **38**. 77 bis 84) aus Goldchlorid $AuCl_3$ mit wechselnden Mengen unangegriffenem Au.

Aurochloridphosphorchlorür $AuCl,PCl_3$ aus AuCl und PCl_3 bei 120° (Lindet, J. pr. [2] **30**. 136; C. r. **98**. 1382).

Goldchlorid.

Goldtrichlorid, Aurichlorid.

$AuCl_3$; MG. 302,14; 100 Thle. enthalten 64,86 Au und 35,14 Cl.

Darstellung. Durch Einwirkung von Cl auf pulverförmiges Au bei ca. 200° (Thomsen, J. pr. [2] **13**. 337; Krüss, B. **1887**. 211); durch Lösen von feinvertheiltem Au bei gewöhnlicher T. in Chlorwasser, Königswasser oder andern Cl entwickelnden Gemischen, in den wässerigen oder ätherischen Lsgn. der Hyperchloride des Mn, Co und Ni, sowie auch in Phosphorchlorid, durch Zersetzung des Dichlorides mit H_2O (Nicklés, A. ch. [4] **10**. 318; J. **1866**. 263; Baudrimont, A. ch. [4] **2**. 16; J. **1861**. 114; Krüss und Schmidt, B. XX. 2644, J. pr. **37**. 105). Nach Petersen (J. pr. **46**. 328 bis 335) und Thomsen (l. c.) entsteht bei Einwirkung von Cl auf Au Au_2Cl_4.

Eigenschaften. Dunkelbraune, sublimirbare, kryst. Masse, welche bei höheren T. in Au und Cl zerfällt. In H_2O llösl., die Lsg. röthet Lackmus und liefert mit Chlormetallen rothgelbe Doppelsalze. In Alk., Ae. und flüchtigen Oelen ebenfalls lösl.; bald äussert sich jedoch die reduzirende Wirkung derselben (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1017).

KOH erzeugt in Au-Lsgn. eine rothgelbe Färbung, dann einen gleichgefärbten Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. ist. Gerbsäure scheidet aus alkalischer Lsg. metallisches Au aus. H_2S fällt neutrale oder saure Lsg., in der Kälte entsteht Au_2S_3 (Levol, A. ch. [3] **30**. 356; J. **1850**. 335); in der Siedhitze nach Berzelius Goldsulfür, nach Levol (l. c.) metallisches Au, die Niederschläge sind in HCl und HNO_3 unlösl., lösl. in Königswasser. Gelbes Schwefelammonium fällt braunschwarzes, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Schwefelgold. Natriumsulfit liefert den gleichen Niederschlag, NH_3 fällt Goldoxydammoniak, ebenso Ammoniumkarbonat. $FeSO_4$, Oxalsäure etc. scheiden aus Au-Lsgn. Au aus (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1020). Stickoxyd, salpetrige Säure reduziren aus normalen und sauren Lsgn. Au (Fischer, P. A. **17**. 480; Frémy, C. r. **70**. 61). SO_2 reduzirt Au-Lsg., so dass das Licht mit blauer Farbe durchfällt; beim Kochen scheidet sich Au als braunes Pulver ab (A. ch. [3] **7**. 82; H. Rose, Wackenroder, J. pr. **18**. 295). S wirkt auf die kalte Lsg. nicht ein, beim Erwärmen wird er mit Goldadern durchzogen (Fischer, P. A. **12**. 505). Sehr verd., neutrale Lsg. scheidet nach

dreijährigem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche im Dunkeln Goldflitter ab (Basseyre, A. ch. **54**. 46). P, unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff fällen metallisches Au (H. Rose, P. A. **14**. 184). Zinnchlorür fällt aus konz., neutralen oder sauren Lsgn. braunes Goldzinn, aus verd. Goldpurpur, salpetersaures Quecksilberoxydul, dicke, dunkelblaue Flocken (Fischer, Schw. **56**. 363); KCN gibt einen gelben Niederschlag, im Ueberschuss lösl., $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt eine smaragdgrüne Färbung (H. Rose). Natriumgoldchlorid gibt mit Rhodankalium einen orangerothen Niederschlag, derselbe verschwindet beim Erwärmen (Kern, Ch. N. **52**. 171; J. **1875**. 963). KJ liefert unter Schwarzfärbung der Flüss. gelbgrünes Goldjodür. Sehr geringe Mengen Au lassen sich nachweisen durch Eintauchen eines blanken Zinkstäbchens in die mit überschüssigem Schwefelammonium versetzte Lsg., das Zn erscheint nach einiger Zeit vergoldet (Braun, Z. f. a. Ch. **1871**. 339). Setzt man zu der salzsauren Lsg. von $AuCl_3$ einige Tropfen Arsensäure, Fe_2Cl_6 und HCl, dann ein wenig H_2O und ein Stückchen Zn, so färbt sich die Flüss. bald purpurn. Empfindlichkeit: 0,0001 g Au in 100 ccm Flüss. (Carnot, C. r. **97**. 105; J. **1883**. 1582). Die meisten unedlen Metalle, sowie Hg, Ag, Pb und Pt fällen das Au als braunes Pulver oder sie erscheinen vergoldet; Cr. Mo und Ti geben keine Fällungen (J. Ph. [4] 3. 413; J. **1866**. 170; P. A. **12**. 502; **9**. 255; **16**. 124; **10**. 607; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 3. 1019). Viele organische Verbindungen scheiden theils metallisches Au, theils rothes Oxyd ab (Ch. N. **23**. 232; J. **1871**. 344; P. A. **23**. 170; Berzel. J. B. **11**. 119; J. Ph. **2**. 95; Phil. Mag. **2**. 95; P. A. **36**. 29; Sher. J. **10**. 95; J. pr. Ch. **10**. 380; D. **167**. 191). Die in H_2O lösl. Au-Salze wirken antiseptisch und gehören zu den irritirenden Giften, beim Aurichlorid beträgt die toxische Dosis 0,25 g (Hager, Pharm. Praxis 1880. I, 538).

Chlorwasserstoffgoldchlorid, Wasserstoffgolddichlorid $AuCl_3$, $HCl + 4H_2O$; MG. 392,39; 100 Thle. enthalten 77,02 $AuCl_3$, 9,27 HCl, 13,71 H_2O. Durch Lösen von überschüssigem Au in viel HCl enthaltendem Königswasser (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 3. 1011; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1018). Hellgelbe Nadeln, nach Weber (P. A. **131**. 445; J. **1867**. 314) mit 3 Mol., nach Thomsen (B. **1877**. 1633; B. **1883**. 1585) mit 4 Mol. H_2O, schmeckt bitterlich herb, nicht metallisch, an der Luft zerfliesslich, verliert leicht H_2O (Thomsen), in Ae. und H_2O llösl., die wässerige Lsg. ist citronengelb, verliert beim Erhitzen HCl und Cl, zurück bleibt ein Gemenge von AuCl und $AuCl_3$. Konz. H_2SO_4, Phosphor- und Arsensäure fällen $AuCl_3$. Sehr leicht reduzirbar, durch Hg, Ag, Pb, Pt, P, S, Se, Holzkohle, Phosphorwasserstoff, Arsen-, Antimonwasserstoff, SO_2, phosphorige und unterphosphorige Säure, NO, KNO_2, $FeSO_4$, $HgNO_3$, $SnCl_3$, Metallsulfide und die meisten organischen Verbindungen. Wolle, Seide, thierische Haut etc. wird bei Lichteinwirkung roth gefärbt (Pelletier, A. ch. [2] **15**. 113; Schw. J. **31**. 305; H. Rose, P. A. **14**. 184; Berthier, A. ch. [3] **7**. 82; Wackenroder, P. A. **18**. 295; Frémy, C. r. **17**. 61; Ch. C. **1870**. 109; Skey, C. N. **23**. 232; J. **1871**. 344; Figuier, Schw. **35**. 342; Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 3. 1011; Dupasquier, Pharm. Centr. **1847**. 447; **1848**. 314; P. Schottländer, A. **217**. 312; J. **1883**. 425; Thomsen, B. **1883**. 1585; J. **1883**. 436).

Anwendung. In der Medizin zur Behandlung von Carcinom, als Reagens zur Prüfung des Trinkwassers (Dupasquier's Reagens) auf organische Substanzen, zur Prüfung auf Ozon (Böttger's Reagens), zur Darstellung von Au-Präparaten und zur Vergoldung.

Goldphosphorchlorid $AuCl_3.PCl_5$ durch Einwirkung von in Phosphortrichlorid gelöstem Phosphorpentachlorid auf Aurichlorid (Lindet, C. r. **101**. 164; J. pr. [2] **32**. 494; J. **1885**. 566).

Goldschwefelperchlorid $AuCl_3.SCl_4$ durch Erhitzen von Goldschwamm und Halbchlorschwefel auf 130° und gleichzeitiges Durchleiten eines trockenen Cl-Stromes. Hellgelbe Nadeln (Lindet l. c.).

Kaliumgoldchlorid, Kaliumaurichlorid, $2(AuCl_3.KCl) + H_2O$; MG. 771,04; 100 Thle. enthalten 78,37 $AuCl_3$, 19,30 KCl, 2,33 H_2O. Durch Verdunstenlassen einer stark sauren Goldchloridlsg. versetzt mit der berechneten Menge KCl über H_2SO_4 oder in gelinder Wärme (Topsoë, Lainer, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1030; M. **11**. 220 bis 223). Kleine, hellgelbe, sechsseitige, monokline Nadeln: $\infty P \bar{\infty}$, ∞P, oP, $-P$, $-\infty P$: $-P = 124^0\ 43'$; $\infty P : \infty P = 146^0\ 4'$; $oP : \infty P = 91^0\ 31'$; $-a:b:c = 1,918:1:1,361$; $ac = 84^0\ 35,5'$. Luftbeständig, verliert das H_2O bei 100° (Topsoë l. c.).

$\mathbf{AuCl_3.KCl + 2H_2O}$; 100 Thle. enthalten 73,25 $AuCl_3$, 18,04 KCl, 8,71 H_2O. Beim Verdunsten einer neutralen oder sauren Goldchloridlsg. mit der berechneten Menge KCl. Grosse, hellgelbe, durchsichtige, rhombische Tafeln. $\infty P : \infty P = 98^0 39'$ (Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1030). Aus sehr saurer Lsg. erhält man dicke Nadeln, aus der neutralen Nadeln, aus der mit KCl übersättigten Tafeln (Berzelius, Johnston, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1030), verwittern bei gewöhnlicher T. schnell zu einem schwefelgelben Pulver, verlieren bei 100° alles H_2O, bilden bei stärkerem Erhitzen dunkelrothbraunes Kaliumgoldchlorür, zerfallen bei der Schmelzhitze des Glases in Au, Cl und KCl. H bewirkt bei Glühhitze vollständige Zersetzung. In H_2O und Alk. lösl. (Berzelius, P. A. **18**. 599; Topsoë, Wien. Akad. B. [2] **69**. 261; J. **1874**. 177; Javal, A. ch. **17**. 337; Darmstädter, A. Suppl. **5**. 127; Johnston, N. Edinb. J. of science 3. 131 und 290). Muspratt, IV. Aufl. III, 1890, P. J. **271**. 30. Findet in der Photographie Anwendung.

$\mathbf{AuCl_3.KCl}$. Man überlässt eine mit der genügenden Menge KCl versetzte Lsg. von Au in Königswasser nach genügender Concentration dem Kryst. über H_2SO_4 (Lainer, M. **11**. 220 bis 223).

Natriumgoldchlorid, Natriumaurichlorid, $AuCl_3.NaCl + 2H_2O$; MG. 396,43; 100 Thle. enthalten 76,22 $AuCl_3$, 14,51 NaCl, 9,27 H_2O. Man fügt zu einer zur Trockne eingedampften Lsg. von Au in HNO_3 1 Thl. NaCl, löst in 8 Thln. H_2O und lässt kryst. (Figuier, J. Pharm. 6. 64; 8. 157; Schw. **35**. 342). Orangegelbe, lange, vierseitige Säulen (Glaseford und Napier, London. Ed. Phil. Mag. **25**. 56) oder grosse, rhombische, luftbeständige Säulen und Tafeln (Himly, A. **42**. 157), mit den Flächen ∞P, $\infty P \bar{\infty}$, P, $2 P \infty$ (Marignac, Recherch. sur les form. cristall. Genève **1855**. 55; J. **1855**. 420). Verliert das H_2O nur schwierig, dasselbe entweicht erst neben Cl bei anhaltendem Erhitzen (Himly l. c.); durch Behandeln mit HNO_3 wird es in ein rothes Salz übergeführt (Javal, A. ch. [2] **17**. 337; Fordos, P. J. **156**. 287; Krüss; A. **238**. 241; Schnaup, P. J. **173**. 355; Pohl l. c. **271**. 33).

Anwendung. In der Photographie (Fordos, Ch. C. **1860**. 606; Richard, Photogr. Mitth. **1878**. 38; Vogel, Lehrb. **1874**. 70); in der Medicin (Hager, Hdb. d. pharm. Prax. **1880**. 533).

Ammoniumgoldchlorid $2(AuCl_3.NH_4Cl) + 5H_2O$; MG. 801,84; 100 Thle. enthalten 75,36 $AuCl_3$, 13,44 NH_4Cl, 11,20 H_2O. Man überlässt eine Lsg. von Goldchlorid mit der berechneten Menge NH_4Cl der freiwilligen Verdunstung, oder man lässt die heissges., neutrale oder schwach saure Lsg. kryst. Grosse, hellgelbe Tafeln, bei gewöhnlicher T. ziemlich beständig, verwittern aber schon bei geringer T.-Erhöhung, verlieren bei 100° alles H_2O. Krystallform rhombisch: ∞P, $\infty \breve{P}\breve{\infty}$, o P (Darmstädter, A. Suppl. 5. 128; Topsoë, Wien. Akad. Ber. [2] **69**. 261; J. **1874**. 177; Marignac, J. **1855**. 420). Beim Behandeln mit heisser HNO_3 erhält man unter Aufbrausen eine bald rothgelbe, bald blutrothe Flüss., aus der sich beim Erkalten gelbe Säulen, die sich bei 149° dunkelroth färben, abscheiden. Beim Eindampfen erhält man eine blutrothe Masse, die zu einer gelben Flüss. zerfliesst und beim Abdampfen eine dunkelrothe Krystallmasse gibt. Aus der Lsg. in Alk. scheiden sich gelbe, vierseitige Säulen ab, die beim Erhitzen auf 100° roth werden (Himly, A. **42**. 157; Johnston, Gmelin-Kraut, Handb. 6. III. 1027).

$4(\mathbf{AuCl_3.NH_4Cl}) + 5\mathbf{H_2O}$; MG. 1511,88; 100 Thle. enthalten 79,94 $AuCl_3$, 14,12 NH_4Cl, 5,94 H_2O. Man versetzt obiges Salz mit viel HCl und lässt bei gewöhnlicher T. neben H_2SO_4 verdunsten. Hellgelbe, durchsichtige, monokline Tafeln. Beobachtete Formen: ∞P, $\infty \breve{P}\breve{\infty}$, o P, $-P\infty$, P und $-P$. Verliert bei 100° alles H_2O (Topsoë, Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] **69**. 261; B. **1874**. 177).

Calciumgoldchlorid $(AuCl_3)_2.CaCl_2 + 6H_2O$ entsteht durch Verdunstenlassen der gemischten Lsg. von $AuCl_3$ und $CaCl_2$; strahlig vereinigte, lange, rhombische Säulen, in trockener Luft beständig, in gewöhnlicher zerfliesslich (Bonsdorff, P. A. **17**. 261; **33**. 64).

Strontiumgoldchlorid $(AuCl_3)_2.SrCl_2 + 6H_2O$ (?) wird wie das Calciumsalz dargestellt. Gelbe, luftbeständige, rhombische Säulen (Bonsdorf, P. A. **17**. 261; **33**. 64).

Baryumgoldchlorid $(AuCl_3)_2.BaCl_2 + xH_2O$ bildet gelbe, zu Tafeln verkürzte, rhombische Säulen, die in trockener Luft beständig sind und in feuchter zerfliessen (Bonsdorff, B. **1877**. 1725).

Magnesiumgoldchlorid $(AuCl_3)_2MgCl_2 + 8H_2O$ entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von $MgCl_2$ und $AuCl_3$ in H_2O über H_2SO_4; grosse, hellgelbe, monokline Tafeln. Beobachtete Formen: P, ½P, o P, $-P$, $-\frac{1}{2}P$, $P\infty$, $-P\infty$; $-oP:\frac{1}{2}P = 130°\,38'$; $oP:-P = 110°\,41'$; $-P:-P = 80°\,36'$; $a:b:c = 1{,}3441:1:1{,}7517$; $ac = 83°\,59'$. An der Luft etwas zerfliesslich, verliert bei 100° 4,59% H_2O (Topsoë, Wien. Akad. B. II. **69**. 261; J. **1874**. 177).

$(\mathbf{AuCl_3})_2\mathbf{MgCl_2} + 12\mathbf{H_2O}$, dunkelbraune, röthlich durchscheinende Kryst. von rhombisch-prismatischer Form. Verliert bei gelindem Erhitzen H_2O und schmilzt unter Entwickelung von Cl zu einer dunkelbraunen Flüss. (Bonsdorff, P. A. **17**. 261; **33**. 64).

Zinkgoldchlorid $(AuCl_3)_2.ZnCl_2 + 8H_2O$ entsteht wie das Magnesiumsalz, isomorph mit diesem und in jeder Beziehung ähnlich. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (Topsoë, Wien. Akad. B. II. **69**. 261; J. **1874**. 177). Die dem Magnesiumsalz ebenfalls ähnliche Verbindung

$2AuCl_3.ZnCl_2 + 12H_2O$ ist luftbeständig (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

Cadmiumgoldchlorid bildet dunkelgelbe, luftbeständige Säulen (Bonsdorff).

Mangangoldchlorid $(AuCl_3)_2MnCl_2 + 8H_2O$ durch Vermischen der beiderseitigen Lsg. und Abdampfen zur Kryst. Trikline, mit NaCl isomorphe, etwas zerfliessliche Kryst. (Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1038).

$(AuCl_3)_2MnCl_2 + 12H_2O$ (?), gelbe, rhombische Säulen, die mit dem Magnesiumsalz isomorph sind und an der Luft zerfliessen (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

Goldchloridkobaltchlorür $(AuCl_3)_2.CoCl_2 + 8H_2O$ entsteht beim Verdunsten der Lsg. von Goldchlorid mit Kobaltchlorür; luftbeständige, dunkelgelbe, lange, rhombische Säulen (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64). Nach Topsoë (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1047) sind die Kryst. braungelb, triklin mit monoklinem Habitus. Beobachtete Formen: oP; ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$', ∞P, ∞'P. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O.

Goldchloridluteokobaltchlorid $(AuCl_3)_2.Co_2Cl_6.12NH_3$ wird aus Luteokobaltchlorid durch Goldchlorid gefällt. Gelbe, kleine Krystallkörner, wlösl. in H_2O, etwas lösl. in verd., kochender HCl; reduzirende Substanzen scheiden Au ab (Gibbs und Geuth, Sill. Am. J. [2] 23. 330).

Goldchloridxanthokobaltchlorid $(AuCl_3)_2.CoCl_4.CoN_2O_4.10NH_3 + 2H_2O$ durch Verdunstenlassen der gemischten Lsg. von Goldchlorid und Xanthokobaltchlorid. Schön braungelbe, irisirende Prismen (Gibbs und Geuth, Sill. Am. J. [2] 24. 90).

Goldchloridnickelchlorür $(AuCl_3)_2.NiCl_2 + 8H_2O$, olivengrüne, regelmässige, vierseitige Tafeln, isomorph mit dem Magnesiumsalz (Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1048; Bonsdorff, P. A. 17. 251; 33. 64).

Gold und Brom.

Goldbromür, Goldmonobromid, Aurobromid AuBr; MG. 276,64; 100 Thle. enthalten 71,08 Au, 28,92 Br. Beim Erhitzen von Golddibromid oder des Bromwasserstoffgoldbromids auf 115°. Gelblichgrauer, zerreiblicher, luftbeständiger Körper, der bei wenig über 115° in Au und Br zerfällt (Thomsen, J. pr. [2] 13. 337). Goubert (Journ. de méd. de Brux. 1889. 5) empfiehlt AuBr gegen Epilepsie.

Goldbromürbromid, Auroauribromid Au_2Br_4. Darstellung der des Chlorürchlorids entsprechend. Krüss (B. 1887. 2640) bezweifelt die Existenz.

Goldbromid, Goldtribromid, Auribromid $AuBr_3$; MG. 436,64; 100 Thle. enthalten 45,06 Au, 54,94 Br. Durch Einwirken von wässerigem Br auf Blattgold (Lampadius, Schw. 50. 377); durch Behandeln von Au mit den Perbromiden des Mn, Co, Fe und anderer Metalle (Nicklès, A. ch. [4] 10. 318; J. 1866. 263); durch Mischen von Goldchloridlsg. mit HBr und Ausschütteln des $AuBr_3$ mit Ae. (Wilson, Berz. J. B. 20. 108). Feste, kryst., schwarze Kruste, bei 70° getrocknet H_2O-frei, nicht

zerfliesslich, llösl. in Ae. und H_2O (Thomsen, J. pr. [2] **13.** 337). Wird in der Photographie benutzt.

Bromwasserstoffgoldbromid $AuBr_3.HBr + 5H_2O$; MG. 607,19; 100 Thle. enthalten 71,91 $AuBr_3$, 13,31 HBr, 14,78 H_2O. Durch Uebergiessen von pulverförmigem Au mit Br, Hinzufügen einer gleichen Gewichtsmenge HBr und wieder Br, bis alles Au in Lsg. (Thomsen, J. pr. [2] **13.** 337). Grosse, flache, nadelförmige, dunkel zinnoberrothe, luftbeständige, spröde Kryst., S. 27°.

Goldphosphorbromür $AuBr.PBr_3$ durch Erhitzen von AuBr mit Phosphortribromid im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150°. Grosse, farblose, einen schwach grünlichen Reflex besitzende, schiefe Prismen (Lindet, C. r. **101.** 164; J. pr. [2] **32.** 494; J. **1885.** 566).

Goldphosphorbromid $AuBr_3.PBr_5$ durch Erhitzen von Goldphosphorbromür mit Br im zugeschmolzenen Rohre, durch Einwirkung von PBr_5 und Br auf feinvertheiltes Au bei 150°. Grosse, dunkelrothe Kryst. (Lindet l. c.).

Goldphosphorchlorobromür $AuBr.PCl_3$ durch Erhitzen von AuBr mit PCl_3. Aus PCl_3 umkryst. schöne, stark lichtbrechende, farblose, schiefe Prismen (Lindet l. c.).

Kaliumgoldbromid, Kaliumauribromid $AuBr_3.KBr + 2H_2O$ (nach Bomsdorf 2½ H_2O) entsteht durch Vermischen der wässerigen Lsg. des Goldbromids mit KBr. 20 g pulverförmiges, durch $FeSO_4$ oder SO_2 gefälltes, nicht geglühtes Au, 12,5 g KBr gelöst in 24 H_2O und 30 g Br lässt man in einer geräumigen und gut verschlossenen Glasflasche an einem mässig warmen Orte stehen, bis alles Au gelöst ist, verdampft zur Trockene und reinigt das Bromid durch Umkryst. Bei durchfallendem Licht schön purpurrothe, bei auffallendem schwachmetallglänzende Kryst. des monoklinen Systems: a:b:c = 1,25:1:0,44. Flächen: ∞P; oP in Kombination mit $\infty P \infty$, selten mit $\frac{P}{4}$ und $\frac{m.P\infty}{8}$ (P. Schottländer, A. **217.** 312; J. **1883.** 425). Nach G. Krüss und Schmidt (B. **1887.** 234; Dissert. München 1887) ist die Krystallform rhombisch und monosymmetrisch: a : b : c = 0,79585 : 1 : ?; $\beta = 58^0 38'$; beobachtete Flächen (010), $\infty P \infty$; (100) $\infty P \infty$; (110) ∞P; (001) oP. Nach dem Trocknen über P_2O_5 H_2O-frei; nimmt beim Liegen an der Luft 2 Mol. H_2O auf. In H_2O wenig mit rothgelbbrauner Farbe lösl., in Alk. llösl. (Bonsdorff, P. A. **19.** 346; **33.** 64). In KBr fast unlösl., zerfliesst nicht an der Luft und verwittert nur langsam (P. Schottländer). Krüss bestimmte an dem Kaliumgoldbromid das AG. des Au zu 196,64 (vergl. auch Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. **1873.** 20).

Natriumgoldbromid $AuBr_3.NaBr + 2H_2O$, dem K-Salz durchaus ähnlich, scheint nicht zu verwittern, löst sich in H_2O mit tiefrothgelber Farbe (Bonsdorff, P. A. **17.** 261; **33.** 64; Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. **1873.** 20).

Baryumgoldbromid, luftbeständige, rothbraune Säulen (Bonsdorff l. c.).

Magnesiumgoldbromid $(AuBr_3)_2MgBr_2$ (?), dunkelbraune, rhombische Säulen, die an der Luft leicht zerfliessen (Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. **1873.** 20).

Zinkgoldbromid $2AuCl_3.ZnBr_2$ (?), dunkelbraune, zerfliessliche Säulen (Bonsdorff l. c.).

Mangangoldbromid, dunkelbraune, rhombische, röthlich durchscheinende Säulen, die an der Luft zerfliessen (Bonsdorff l. c.).

Gold und Jod.

Goldjodür, Goldmonojodid, Aurojodid, AuJ; MG. 323,64; 100 Thle. enthalten 60,75 Au, 39,25 J, entsteht durch Fällen von neutralem $AuCl_3$ mit KJ, HJ oder Eisenjodür. Vom Fällungsmittel darf kein Ueberschuss angewendet werden. Der Niederschlag wird mit H_2O gewaschen und zur Entfernung von J auf 35° erw. (Fordos, J. pharm. 27. 653). Durch Einwirkung von KJ auf AuCl (Johnston, Phil. Mag. 9. 266); von freiem J auf AuCl (Gramp, B. 1874. 1723); durch Behandeln von Goldoxyd mit HJ (Pelletier, A. ch. [2] 15. 3 und 113; Schw. 31. 305); von feinvertheiltem Au mit HJ und HNO_3 (Pelletier l. c.); durch Reduktion des Jodids mit SO_2 (Thomsen, J. pr. [2] 13. 344). Weiss, kryst. (Meillet, J. pharm. 27. 665), geruchlos, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher T. langsam, rascher bei 50 bis 60°, bei 120° vollständig. H_2O, Mineralsäuren sind in der Kälte ohne Einwirkung, zersetzen die Verbindung aber beim Erwärmen. Br und Cl bilden $AuBr_3$, bezw. $AuCl_3$; Fe liefert bei Anwesenheit von H_2O die entsprechende J-Verbindung, KOH und ein Gemenge von KJ und KJO_3 fällen Au, ebenso organische Verbindungen, Alk. und Ae. Bildet mit KJ und FeJ_2 Doppelverbindungen.

Goldjodid, Goldtrijodid, Aurijodid, AuJ_3; MG. 576,23; 100 Thle. enthalten 34,12 Au, 65,88 J. Beim Behandeln einer neutralen $AuCl_3$-Lsg. mit überschüssigem KJ. Der Anfangs entstehende Niederschlag löst sich beim Schütteln wieder, erst wenn auf 4KJ 1$AuCl_3$ zugefügt wurde, entsteht ein bleibender Niederschlag. Dunkelgrün, lässt sich ohne bedeutende Zersetzung auswaschen und verliert beim Trocknen J. Zersetzt sich an der Luft in AuJ und Au, dieselbe Zersetzung bewirken die Alkalien und alkalischen Erden (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Wasserstoffgoldjodid (?) durch Lösen von feinvertheiltem Au in J-haltiger, von AuJ_3 oder AuJ in wässeriger HJ (?). Kleine, schwarze Säulen, die sich an der Luft schön purpurn (?) färben (Johnston, l. c.; Fordos, J. pharm. 27. 653; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1016).

Kaliumgoldjodid, Kaliumaurijodid AuJ_3.KJ; MG. 741,79; 100 Thle. enthalten 22,32 KJ, 77,68 AuJ_3. Durch Kryst. eines Gemisches von 4KJ und 1$AuCl_3$ nach: $4KJ + AuCl_3 = 3KCl + AuJ_3.KJ$. Durch Lösen von Goldjodid im KJ. Lange, dünne, vierseitige, auf zwei Seitenflächen gestreifte, glänzende, schwarze, undurchsichtige Säulen, die bei 66° etwas J verlieren und bei stärkerem Erhitzen Au in Krystallform zurücklassen. In H_2O unter Zersetzung, in HJ und verd. KJ-Lsg. unzersetzt lösl. (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Natriumgoldjodid durch Lösen von Goldjodid in wässerigem NaJ; zerfliessliche, stark glänzende, vierseitige Säulen (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Ammoniumgoldjodid durch Lösen von AuJ_3 in NH_4J; schwarze, stark glänzende, vierseitige Säulen, die an feuchter Luft zerfliessen (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Strontiumgoldjodid durch Lösen von AuJ_3 in wässerigem Jodstrontium, nur in Lsg. bekannt (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Baryumgoldjodid durch Lösen von AuJ_3 in Baryumjodid (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Goldjodideisenjodür bildet sich beim Lösen von viel AuJ_3 in Eisenjodür (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

Aurijodat (?). Jodsäure und Kaliumjodat geben mit $AuCl_3$ einen gelben, in viel H_2O lösl. Niederschlag (Ditte, Thèses sur l'acide jodique. Paris 1870. 26; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1016).

Gold und Fluor.

Goldoxyduloxyd vereinigt sich mit HFl zu einer unlösl. Verbindung (Prat, C. r. **70**. 842; J. **1870**. 379).

Gold und Schwefel.

Aurosulfid, Goldsulfür, Au_2S; MG. 425,28; 100 Thle. enthalten 92,48 Au, 7,52 S. Durch Einleiten von H_2S in eine siedende Goldchloridlsg. (Berzelius, Gmelin-Kraut. 6. Aufl. III. 1013), durch Lösen von Aurocyanid in KCN und Einleiten von H_2S bis zur vollständigen Sättigung (Hoffmann, Dissert. Erlangen 1887; Krüss, B. **1887**. 2369). In trockenem Zustande braunschwarz, feucht stahlgrau, in frischgefälltem Zustande in H_2O zu einer braunen, klaren Flüss. lösl., wird durch HCl hieraus wieder ausgeschieden, besitzt, unter bestimmten Bedingungen hergestellt, colloïdale Eigenschaften (Schneider, B. XXIV, 2241). Durch verd. Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser und $KClO_3 + HCl$ leicht oxydirt. Findet beim Vergolden Verwendung.

Kaliumaurosulfid ($Au_2S.K_2S$) (?) durch Lösen von Au in schmelzendem K_2S, durch Behandeln von Schwefelgold mit K_2S oder KOH, ferner durch Kochen von feinvertheiltem Au mit S und K_2S, KOH oder K_2CO_3. Undeutlich kryst., zerfliessliche Masse (Yorke, Chem. Soc. Q. J. **1**. 236; J. **1847/48**. 452; Oberkampf, A. ch. **80**. 140).

Natriumaurosulfid $Au_2S.Na_2S + 8H_2O$. Zur Darstellung erh. man ein Gemenge von 1 Thl. Au, 1 Thl. Na_2S und 3 bis 4 Thln. S zur Rothglut, behandelt die Schmelze mit H_2O, filtr. in einer Atmosphäre von N und lässt im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten. Durch Auflösen von Schwefelgold in wässerigem Na_2S. Monokline, sechsseitige Säulen, die an der Luft sich bräunen und beim Erhitzen H_2O und S abgeben. In H_2O und Alk. lösl., Säuren fällen unter Entwickelung von H_2S einen gelbbraunen Niederschlag (Yorke, Chem. Soc. Q. J. **1**. 236; J. **1847/48**. 451).

Auroaurisulfid, Golddisulfid, Au_2S_2; MG. 457,28; 100 Thle. enthalten 86,01 Au, 13,99 S. Man fällt kalte Goldchloridlsg. mit H_2S oder Schwefelalkali (Levol, A. ch. [3] **30**. 356; J. **1850**. 333). Durch Fällen einer neutralen $AuCl_3$-Lsg. in der Kälte mit H_2S, bis die über dem Niederschlag stehende Flüss. farblos geworden; der Niederschlag wird abfiltr. und der Reihe nach mit absolutem Alk., Ae., CS_2 behandelt. Im trockenen Zustande schwarz, wird bei 250 bis 270° vollständig zersetzt. Mit Ausnahme von Königswasser in keiner Säure lösl., in KCN und Schwefelalkalien llösl. (Hoffmann, Krüss l. c., Antony und Lucchesi, G. XIX. 545 bis 562). Beim Behandeln von frisch gefälltem Au_2S_2 mit KCN oder Kaliumhyposulfit entsteht eine lösl. Modifikation, sogenanntes colloïdales Au_2S_2 (Schneider, B. XXIV. 2243; vergl. Oberkampf, A. ch. **80**. 140; Winninger, Bl. **49**. 452).

Aurisulfid, Goldtrisulfid Au_2S_3. Durch Ueberleiten von trockenem H_2S über Lithiumaurochlorid (Antony und Lucchesi, G. **20**. 601 bis 607) vergl. Muir, B. **1872**. 537.

Schwefelgoldsilber $2Au_2S_3.5Ag_2S$ beim Behandeln einer Gold-Silberlegirung mit S behufs Scheidung, zufällig erhalten. Kryst., spröde, SG. 8,159, verändert sich in heisser Luft nicht, liefert mit Na_2CO_3 geschmolzen Goldsilber, konz. HNO_3 löst fast alles Ag, auch bei längerem Erwärmen mit H_2SO_4 und nachherigem Behandeln mit H_2O wird alles Ag in Lsg. gebracht (Muir, B. 5. 537).

Goldmolybdäntrisulfid $2Au_2S_3.3MoS_2$ bildet sich als dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver, beim Behandeln von Goldchloridlsg. mit Dreifachschwefelmolybdänkalium (Berzelius, P. A. **7**. 277).

Goldtrisulfidmolybdäntetrasulfid $Au_2S_3.3MoS_4$. Aus Goldchloridlsg. fällt Vierfachschwefelmolybdänkalium einen Niederschlag, der feucht dunkelbraun ist, beim Trocknen unter Zersetzung sich gelb, metallglänzend färbt (Berzelius, P. A. **7**. 277).

Goldwolframtrisulfid $Au_4S_6.3WS_2$. Dreifachschwefelwolframkalium gibt mit Goldchlorid ein durchsichtiges, dunkelbraunes Gemisch, das nach einigen Tagen einen durchsichtigen, sich an der Luft schwärzenden Niederschlag absetzt (Berzelius, P. A. **7**. 277).

Aurothiosulfat, Aurohyposulfit $Au_2S_2O_3.3(H_2S_2O_3) + H_2O$ durch Behandeln von unterschwefligsaurem Goldoxydulbaryt mit verd. H_2SO_4 (Fordos und Gélis, A. ch. [3] **13**. 394; A. **56**. 252; Fehling, Handwörterbuch d. Ch. III. 491).

Auronatriumthiosulfat $Au_2Na_6(S_2O_3)_4 + H_2O$. Zur Darstellung wird eine Lsg. von 1 Thl. neutralem Goldchlorid in 50 Thln. H_2O unter Umrühren mit einer Lsg. von 3 Thln. Natriumthiosulfat versetzt, bis die anfangs rothe Flüss. wieder farblos geworden, und hieraus durch absoluten Alk. das Doppelsalz, das durch wiederholtes Auflösen in H_2O und Fällen mit absolutem Alk. gereinigt wird, gefällt: $8(Na_2S_2O_3) + Au_2Cl_6 = Au_2Na_6(S_2O_3)_4 + 2(Na_2S_4O_6) + 6NaCl$. Farblose Nadeln, in H_2O llösl., in absolutem Alk. unlösl., schmeckt süss. Verliert bei 150 bis 160° ohne Zersetzung 6 bis 7% H_2O, bei stärkerem Erhitzen wird Au unter Bildung von Na_2SO_4 abgeschieden. H_2S und Schwefelalkalien geben in der Lsg. einen braunen Niederschlag. J liefert in verd. Lsg. Goldjodür und Natriumtetrathionat, HCl und H_2SO_4 sind

ohne Einwirkung, HNO_3 bewirkt unter Stickoxydentwickelung und Bildung von H_2SO_4 Abscheidung von Au (Fordos und Gélis, A. ch. [3] **13**. 394; A. **56**. 252; Jochum, Ch. C. **1885**. 642).

Aurokaliumsulfit $Au_2SO_3.3K_2SO_3 + xH_2O$ (?) durch Zersetzen von reinem, schwefligsaurem Goldoxydulbaryt mit wässerigem K_2CO_3. Feine, weisse Nadeln, die beim Trocknen gelblich werden, in H_2O llösl., in Alk. unlösl. sind (Haase, Z. **1869**. 535 und „Einwirkung von SO_2 auf Goldchlorid". Rostock 1869).

Auronatriumsulfit $Au_2SO_3.3Na_2SO_3+3H_2O$ entsteht durch Behandeln von Goldchloridlsg. mit einer erw., mit NaOH versetzten, konz. Lsg. von Natriumsulfit. Man setzt zu einer fast siedenden, alkalischen Lsg. von Goldoxydnatron Natriumbisulfit. Durch Einleiten von SO_2 in konz., stark alkalisches Goldoxydnatron bei 40 bis 50°. Beim Zersetzen von Aurobaryumsulfit durch eine unzulängliche Menge von Na_2CO_3, Fällen mit absolutem Alk. und Trocknen im Vakuum. Feucht, hellorangeroth, nach dem Trocknen etwas dunkler, zersetzt sich allmählich an der Luft, Anwesenheit von überschüssigem Na_2SO_3, sowie von SO_2 machen es beständiger. Aus solchen Lsgn. fällt Alk. zuerst völlig farblose Nadeln, die bei weiterem Verdunsten purpurroth werden. Stärkere Säuren fällen unter Entwickelung von SO_2 Au, H_2S gibt erst nach Zusatz von HCl einen Niederschlag von Schwefelgold, Baryumchlorid fällt das entsprechende Baryumsalz, $AgNO_3$ gibt einen weissen, schnell gelb werdenden, Bleisalze ebenfalls einen weissen, sich später roth färbenden Niederschlag. Llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. (Haase, „Einwirkung von SO_2 auf Goldchlorid". Rostock **1869**. 14; vergl. auch Himly, A. Pharm. **59**. 96; Chronik d. Univers. Kiel 1867. **5**. 45).

Auroammoniumsulfit $(Au_2SO_3)_3 . (NH_4)_2SO_3 . 6\,NH_3 + 3\,H_2O$ oder $(Au_2SO_3)_5 . (NH_4)_2SO_3 . 10\,NH_3 + 2\,H_2O$. Zu einer gelinde erw. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ in konz. NH_3 gibt man eine möglichst neutrale Goldchloridlsg. Das erhaltene Salz wird mit verd. NH_3 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Flache, reguläre, sechsseitige Tafeln von schneeweissem Seidenglanz, in kaltem NH_3 wlösl., beim Erwärmen leichter lösl., scheidet beim Sieden der Lsg. Au ab, Säuren entwickeln SO_2, H_2O, feuchte Luft färben das Salz schwarz (Haase, „Einwirkung von SO_2 auf Goldchlorid". Rostock 1869; Z. **1869**. 535; J. **1869**. 292).

Schwefligsaures Goldoxydulammoniakoxyd (?) findet sich in den Mutterlaugen des eben beschriebenen Salzes und wird bei der Zersetzung des entsprechenden Baryumsalzes mit Ammoniumkarbonat erhalten (Haase l. c.).

Aurobaryumsulfit $Au_2SO_3 . 3\,BaSO_3 + xH_2O$ durch Behandeln des entsprechenden Natriumsalzes mit $BaCl_2$. Amorpher, purpurrother Niederschlag, der durch Alkalikarbonate zersetzt wird (Haase, J. **1869**. 535).

Aurobaryumhyposulfit bildet sich beim Vermischen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1035).

Aurosulfat $AuSO_4$ entsteht beim Erhitzen von Goldschwamm mit Jodsäure und H_2SO_4 auf 300° (Prat, C. r. **70**. 840; Ch. C. **1870**. 686). Beim schnellen Eindampfen von Aurylsulfatlsg. bei 250° (Schottländer, A. **217**. 312; J. **1883**. 425). Scharlachrothe, stark glänzende Prismen.

Aurikaliumsulfit $Au_2(SO_3)_3.5K_2SO_3 + 5H_2O$ entsteht beim Eintropfen von Kaliumsulfit in eine alkalische Lsg. von Goldoxyd oder -chlorid; schöne, gelbe Nadeln, die in alkalischen Flüss. unlösl. sind; werden durch H_2O, besonders beim Kochen, und durch Säuren in SO_2 und Au zersetzt; organische Substanzen zeigen gleiche Einwirkung. Getrocknet lässt sich das Salz lange aufbewahren, zersetzt sich schliesslich aber auch in zugeschmolzenen Röhren (Frémy, A. ch. [3] **31**. 485; A. **79**. 46).

Aurisulfat (?) durch Lösen von Goldoxyd in kalter H_2SO_4 (Pelletier, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1014; Allen, Ch. N. **25**. 85; Ch. C. **1872**. 308). Durch Behandeln von feinvertheiltem Au mit heisser, konz. H_2SO_4 unter Zusatz von etwas HNO_3 (Reynolds, Ch. N. **10**. 167; J. **1864**. 286; Spiller, Ch. N. **10**. 173; J. **1864**. 286). Beim Erhitzen von feinvertheiltem Au mit H_2SO_4 und $KMnO_4$ (Allen l. c.). Roth, schwierig kryst. (Pratt l. c.).

Aurikaliumsulfat $AuK(SO_4)_2$ oder $Au_2(SO_4)_3.K_2SO_4$ durch Auflösen von 1 Thl. K_2SO_4 in 10 Thln. Aurylsulfatlsg. unter Erwärmen und Eindampfen bei 200° (Schottländer, A. **217**. 312; J. **1883**. 425, 433 bis 434).

Goldkohlenstoffsulfid $Au_2S_3CS_2$ durch Behandeln von Chlorgoldlsg. mit Calciumsulfokarbonat. Nach dem Trocknen schwarzer Körper, der bei Dest. S, Au und C liefert (Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1014).

Saures Aurylsulfat $AuOHSO_4$ durch Erhitzen des Aurylnitrates mit konz. H_2SO_4 auf 200°. Gelbes Pulver (Schottländer, A. **217**. 312; J. **1883**. 425).

Gold und Stickstoff.

Goldstickstoff erhält man am —Pol als schwarzen Körper, wenn man ein Gemisch von $AuCl_3$ und NH_4Cl-Lsg. der Elektrolyse unterwirft (Grove, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1023).

Salpetersäureaurinitrat $Au(NO_3)_3.HNO_3$. Man löst Goldhydroxyd durch anhaltende Digestion bei 70 bis 80° in 3 Thln. HNO_3 (96 bis 97%). Octaëder, SG. 2,84, bildet mit den lösl. Nitraten einwerthiger Metalle, $NaNO_3$ ausgenommen, zwei Reihen von Doppelsalzen, normale $RAu(NO_3)_4$ und saure $RHAu(NO_3)_6$ (Schottländer, Dissert. Würzburg 1884; J. B. **1883**. 425 und 433).

Salpetersäureaurinitratkaliumnitrat $HNO_3Au(NO_3)_3.2KNO_3$ (?) durch Auflösen von 1 Thl. Goldnitrat und 2 Thln. KNO_3 in HNO_3 vom SG. 1,4. Blassgelbe, tafelförmige Kryst.

$2\mathbf{Au_2O_3.N_2O_5}$ durch Erhitzen von Salpetersäureaurinitrat auf dem Wasserbade; feines, schön rothbraunes Pulver (Schottländer l. c.).

Aurylnitrat $5(AuO.NO_3) + H_2O$ durch Verdunsten der Lsg. von Aurihydroxyd in HNO_3 vom SG. 1,40 im luftverdünnten Raume über Aetzkalk (Schottländer l. c.).

Aurinitrat (?). Durch $FeSO_4$ frischgefälltes Au löst sich in konz. HNO_3 (Bergm. Opusc. 3. 356). Feinvertheiltes Au löst sich in rauchender HNO_3 mit gelber Farbe (Tennant, Schw. J. **1**. 307). Die so

erhaltenen Lsgn. setzen beim Eindampfen erst Goldoxyd und zuletzt ein schwarzes Gemenge von Oxyd und Au ab (Allen, Ch. N. **25**. 85; Ch. C. **1872**. 308).

Gold und Phosphor.

Goldphosphid AuP entsteht durch Einwirken von trockenem Phosphorwasserstoff auf eine ätherische Lsg. von H_2O-freiem Goldchlorid (Cavazzi, G. **15**. 40).

Au_4P_6 entsteht bei gelindem Erhitzen von Au in P-Dampf. Grauer Körper vom SG. 6,67, der in stärkerer Hitze wieder allen P abgibt. HCl ist ohne Einwirkung, HNO_3 liefert Metall und Phosphorsäure (Schrötter, Wien. Akad. Ber. J. **1849**. 247).

Aurinatriumpyrophosphat bildet sich beim Behandeln von Goldchlorid mit Natriumpyrophosphat; findet bei der galvanischen Vergoldung Verwendung (Persoz, A. ch. [3] **20**. 315; J. **1847/48**. 352).

Gold und Arsen.

Goldarsenür Au_2As bildet sich bei der Reduktion von Goldchlorid mit As; tiefroth, gibt mit As unter KCN umgeschmolzen gelbes Au_4As_3 vom SG. 16,2 (Lindbom, Bl. [2] **29**. 416; J. **1878**. 322).

Goldarsensulfid $2Au_2S_3 + 3As_2S_3$ (?) entsteht durch Fällen von Goldchlorid mit einer Lsg. von Natriumarsensulfid (Thomson). Der anfangs gelbe Niederschlag gibt nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver (Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1038; Fehling, Handwb. III. 497).

Goldarsenpersulfid $Au_2S_3 . As_2S_5$ (?) als dunkelbrauner Niederschlag beim Fällen einer Goldlsg. mit Natriumarsenpersulfid erhalten, in H_2O lösl.

$AuS_3 . AsS$ durch Fällung einer Goldlsg. mit Fünffachschwefelarsennatrium (Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1038).

Gold und Antimon.

Goldantimon AuSb. Beim Zusammenschmelzen von Au mit Sb. Weiss, sehr spröde, leicht pulverisirbar. SG. 11,13. HCl ist ohne Einwirkung, in Königswasser llösl. (Christofle, Sur les combin. de l'Antimoine. Göttingen 1863). 9 Thle. Au und 1 Thl. Sb geben eine spröde Masse mit porzellanähnlichem Bruch (Hatchett, Legirungen des Goldes. A. Gehl. **4**. 50).

Auroantimoniat (?). Goldchloridlsg. gibt mit einer Lsg. von Antimonoxyd in NaOH einen schwarzen, beim Kochen beständigen Niederschlag (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1038).

Gold und Kohlenstoff.

Goldcyanür, Aurocyanid, Cyangold AuCN; MG. 222,62; 100 Thle. enthalten 88,33 Au, 11,67 CN. Bei der Zersetzung von Goldcyanid, bei Einwirkung von HCN auf Goldhydroxyd, durch Erwärmen von Kaliumaurocyanid mit HCl auf 50°. Das abgeschiedene Cyanür kann durch Eindampfen zur Trockene, Auswaschen mit H_2O unter Ausschluss von Licht rein erhalten werden (Himly, A. **42**. 157, 337). Durch Wechselzersetzung von $Hg(CN)_2$ und $AuCl_3$ (Desfosses, N. J. de pharm. **4**. 385). Gelbe, mikroskopische, sechsseitige Tafeln, geruchlos, trocken luftbeständig, feucht im Licht sich grünlich färbend, unlösl. in H_2O, Alk. und Ae. Verd. Säuren, H_2S sind ohne Einwirkung, Schwefelammonium löst es langsam, ebenso lösl. beim Erwärmen in KOH, NH_3 und unterschwefligsaurem Alkali. Zersetzt sich beim Erhitzen in Au und CN.

Kaliumaurocyanid AuCN.KCN entsteht durch Lösen von Goldcyanür, Knallgold oder feinvertheiltem Au in KCN; farblose, rhombische Octaëder, von salzigsüsslichem, metallischem Geschmack, lösl. in 7 Thln. kaltem und ½ Thl. kochendem H_2O, wlösl. in Alk., unlösl. in Ae. Säuren fällen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen Goldcyanür, ebenso J und HgCl. Verbindet sich direkt mit Br, Cl und J (Himly, A. **42**. 157; Lindbom, Bl. **29**. 416; vergl. Glassford und Napier, Edinb. Phil. Mag. **25**. 56; Jewreinoff, Ph. C. **1844**. 250). Kaliumaurocyanid löst J unter Bildung von $AuCN.J_2.KCN$. Das Additionsprodukt wird durch Cl und Br zerlegt unter Bildung der analogen Verbindungen $AuCN.Cl_2.KCN$ und $AuCN.Br_2.KCN$ (Blomstrand, J. pr. [2] **3**. 213). Viele Metallsalze, wie $ZnSO_4$, $MnCl_2$, $AgNO_3$ etc. fällen Kaliumgoldcyanür.

Natriumaurocyanid AuCN . NaCN. Darstellung wie beim Kaliumsalz (Lindbom, Bl. **29**. 416).

Ammoniumaurocyanid $Au(CN)_2.NH_4CN$ entsteht durch Behandeln des entsprechenden Kaliumsalzes mit Ammoniumsulfat, Ausfällen des Kaliumsulfates mit Alk. und Eindampfen. Farblose, kleine Kryst., in H_2O und Alk. llösl., zerfällt bei 150 bis 200° in NH_4CN und AuCN (Lindbom, B. **1877**. 1725; Himly, A. ch. **42**. 157). Wegen seiner starken antiseptischen Wirkung hat es zur Bekämpfung der Milzbrandbacillen Anwendung gefunden (Behring, Z. f. Hyg. **1889**. 467).

Lindbom stellte aus dem Goldcyanür nachfolgende Doppelsalze dar:
Calciumaurocyanid $(AuCN)_2.Ca(CN)_2 + 3H_2O$,
Strontiumaurocyanid $(AuCN)_2.Sr(CN)_2 + 3H_2O$,
Baryumaurocyanid $(AuCN)_2.Ba(CN)_2 + 2H_2O$,
Cadmiumaurocyanid $(AuCN)_2.Cd(CN)_2$,
Zinkaurocyanid $(AuCN)_2.Zn(CN)_2$,
Kobaltaurocyanid $(AuCN)_2.Co(CN)_2$; diese Verbindungen bilden mit Cl, Br und J Chloro-, Bromo- und Jodo-Verbindungen, z. B.:
Calciumaurobromocyanid $(AuCN.Br_2)_2.Ca(CN)_2 + 10H_2O$,
Calciumaurojodocyanid $(AuCN.J_2)_2.Ca(CN)_2 + 10H_2O$,
Strontiumaurochlorocyanid $(AuCN.Cl_2)_2.Sr(CN)_2 + 8H_2O$,
Strontiumaurobromocyanid $(AuCN.Br_2)_2.Sr(CN)_2 + xH_2O$,

Strontiumaurojodocyanid $(AuCN.J_2)_2.Sr(CN)_2 + 10H_2O$,
Baryumaurochlorocyanid $(AuCN.J_2)_2.Ba(CN)_2 + 8H_2O$,
Baryumaurobromocyanid $(AuCN.Br_2)_2.Ba(CN)_2 + 10H_2O$,
Baryumaurojodocyanid $(AuCN.J_2)_2.Ba(CN)_2 + 10H_2O$,
Zinkaurochlorocyanid $(AuCN.Cl_2)_2.Zn(CN)_2 + 7H_2O$ etc.
(Lindbom, Bl. **29.** 146; Blomstrand, J. pr. [2] 3. 213; Beilstein, Handb. I. 1130).

Goldcyanid, Auricyanid $Au(CN)_3 + 3H_2O$ (?) oder $Au(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ aus dem Kaliumdoppelcyanid mit $2HFl.SiFl_4$ oder überhaupt mit einer stärkeren Säure (Himly, A. **42.** 337), aus dem Silbersalz mit HCl ohne Erwärmen abgeschieden; das Filtr. wird über H_2SO_4 verdunstet. Grosse, farblose Blättchen, luftbeständig, in H_2O, Alk. und Ae. llösl., beim Verdampfen dieser Lsg. wird das Goldcyanid zersetzt. S. 50°. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Au und CN (Rammelsberg, P. A. **42.** 133). Findet beim galvanischen Vergolden Anwendung.

Kaliumauricyanid, Kaliumgoldcyanid $Au(CN)_3.KCN + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet sich, wenn eine Lsg. von neutralem Goldchlorid allmählich zu einer heissen, konz. Lsg. von KCN gesetzt wird. Kryst. in farblosen Tafeln, llösl. in heissem H_2O, wenig in Alk. Verliert alles H_2O erst bei 200°, zerfällt bei weiterem Erhitzen in CN und AuCN.KCN. Cl und Br wirken nicht ein, mit J entsteht $AuCN.KCN.J_2$ (Lindbom, Bl. **29.** 416; Himly, A. **42.** 337). Wird zum galvanischen Vergolden verwandt.

Kaliumaurichlorocyanid $AuCN.Cl_2.KCN + H_2O$ (?) und
Kaliumauribromocyanid $AuCN.Br_2.KCN + 3H_2O$ entstehen durch Einwirkung von Cl bezw. Br auf Kaliumgoldcyanid.

Kaliumaurijodocyanid $AuCN.J_2.KCN + H_2O$ durch Auflösen von J in Kaliumgoldcyanür (Lindbom l. c.; Blomstrand, J. pr. [2] 3. 213).

Ammoniumauricyanid $AuCN_3.NH_4CN + H_2O$; 100 Thle. enthalten 81,58 AuCN, 13,07 NH_4CN, 5,35 H_2O. Durch Sättigen von NH_4CN mit Goldhydroxyd, Eindampfen auf dem Wasserbade, Behandeln mit H_2O und Verdunstenlassen. Grosse Tafeln, in H_2O und Alk. llösl., in Ae. fast unlösl., verliert bei 100° das H_2O und zersetzt sich bei höherer T. (Himly, A. **42.** 337).

Calciumauricyanid (?) soll sich nach Fehling (Handwb. III. 484) durch Fällung von Goldcyanid mit $CaCl_2$ bilden.

Silberauricyanid $Au(CN)_3AgCN$ (?) durch Fällen des Kaliumgoldcyanids mit $AgNO_3$. Gelblicher Niederschlag, der lichtempfindlich ist, in HNO_3 unlösl,, in NH_3 llösl.

Kobaltauricyanid $(Au[CN]_3)_2Co(CN)_2 + 9H_2O$ (Lindbom, B. **1877.** 1726).

Kaliumaurosulfocyanid AuCNS.KCNS. Man vermischt eine auf 80° erw. Lsg. von KCNS mit kleinen Mengen von neutralem Goldchlorid. Lange, strohgelbe, abgestumpfte Prismen, die über 100° schmelzen und sich in S, CS_2, Au und KCNS zersetzen (Cleve, J. pr. **94.** 14).

Kaliumaurisulfocyanid $Au(CNS)_3.KCNS$ durch Vermischen einer mit K_2CO_3 neutralisirten Goldchloridlsg. mit überschüssigem KCNS. Wird durch H_2O zersetzt, in Alk. und Ae. lösl., erstere Lsg. setzt beim Vermischen mit HCl nach einiger Zeit kupferrothe Nadeln ab (Cleve, J. pr. **94.** 14; Skey, J. **1874.** 300).

Natriumaurisulfocyanid $Au(CNS)_3 . NaCNS$. Aus konz. Lsg. von Natriumgoldchlorid fällt Rhodanammonium einen hellorangen Niederschlag (Kern, Ch. N. **33**. 243; J. **1876**. 319).

Silberaurosulfocyanid, Goldsilberrhodanür AuCNS.AgCNS (?) durch Behandeln von Kaliumgoldsulfocyanür mit $AgNO_3$ (Cleve, J. pr. **94**. 14).

Gold und Silicium.

Siliciumgold. Au mit 3% Si ist schmutziggelb, mit 10% und mehr grau und sehr spröde (Winkler, J. pr. **91**. 193; Ch. C. **1864**. 777).

Ueber das durch Gold gefärbte Glas siehe Glas.

Arsensiliciumgold, erhalten durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile unter Kryolithdecke; grau, spröde, kryst. (Winkler, J. pr. **91**. 208; J. **1864**. 210).

Gold und Zinn.

Goldpurpur. Cassius' Goldpurpur, ein von Andreas Cassius in Leyden und dessen Sohn beschriebener Niederschlag, der in wässeriger Goldchloridlsg. durch Zinnoxydul oder ein Gemenge von Zinnoxydul und Oxyd entsteht. Reines Zinnchlorür liefert mit konz. Goldlsg. einen braunen Niederschlag von Goldzinn, nur bei sehr starker Verdünnung entsteht Purpur (Berzelius l. c.). Gleiches Verhalten zeigt eine sehr verd., möglichst neutrale Lsg. von $SnCl_2$; durch Erwärmen mit überschüssiger Goldlsg., sowie durch HNO_3 kann der so erhaltene Niederschlag in Purpur umgewandelt werden. Nach Knafel (D. **168**. 191; J. **1863**. 289) beruht die Bildung des Purpurs auf Reduktion des Goldchlorids zu Au unter gleichzeitiger Bildung von Zinnchlorid: $2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4$ (?). Die Gegenwart von Säuren, Salzen, wie NaCl, Na_2SO_4 beinträchtigt resp. verhindert die Bildung von Purpur ganz.

Darstellung. Behandeln von Goldchloridlsg. mit der Lsg. eines Zinnoxydulsalzes oder mit der gemischten Lsg. eines Zinnoxydul- und Oxydsalzes (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1041). Behandeln von Zinnsesquioxydhydrat mit Chlorgoldlsg. (Fuchs, Kastn. Arch. **23**. 368). Kochen von Goldoxydul mit wässerigem, zinnsaurem Kalium (Figuier, C. r. **18**. 813; A. ch. [3] **11**. 336). Durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln auf Legirungen von Au und Sn (Meriadieu, A. ch. **34**. 147; N. Fr. **15**. 2, 30; Gay-Lussac, A. ch. **34**. 396; Sarzeau, J. pharm. [2] **3**. 373. Vermischen von sehr feinvertheiltem Au mit frischgefälltem Zinnhydroxyd (Knafel, D. **168**. 191; J. **1863**. 289). Behandeln von Zinnspähnen mit Goldchloridlsg. (Pelletier, A. ch. **15**. 5). Versetzen von wässerigem Fe_2Cl_6 mit $SnCl_2$, bis die gelbe Farbe in Blassgrün übergegangen, und Fällung einer Goldlsg. mit diesem Gemisch (Fuchs, J. pr. **5**. 318); genauere Vorschrift nach Capaun (J. pr. **22**. 152). 1 Thl. wässeriger

Lsg. von Fe_2Cl_6 vom SG. 1,54 und 3 Thle. H_2O, hierzu Lsg. von 1 Thl. Zinnsalz in 6 Thln. H_2O, bis das Gemisch grünlich geworden ist, dann noch 6 Thle. H_2O. Diese Lsg. wird zu einer möglichst säure-, vor Allem von HNO_3 freien Goldchloridlsg. (1 Thl. Au : 360 H_2O) zugesetzt. Man erhält von 100 Thln. Au 312,5 Thle. trockenen Purpur. Durch Erwärmen von 10 Thln. Pinksalz mit 1,07 Thle. Stanniol und 40 Thln. H_2O bis zur Lsg. des Sn, Hinzufügen von 140 Thln. H_2O und Eingiessen der Lsg. in eine möglichst säurefreie Goldlsg. von 1,34 Thln. Au in 480 Thle. Flüss. (Bolley, A. **39**. 244). Darstellung nach Bohlen (A. Pharm. **57**. 277). Um das schnelle Absetzen des Purpurs zu beschleunigen, werden die verschiedensten Vorschläge gemacht (Buisson, J. pharm. **16**. 629; Lentin, Schw. J. **3**. 30; Lampadius, J. techn. Chem. **16**. 347; Figurier, A. ch. [3] **11**. 336; Lüdersdorf, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleisses in Preussen **1838**. 228; Otto, Lehrb. 1860. 3. 905). Ueber Darstellung von Purpur in verschiedenen Nüancen hell, dunkel, rosa, rothviolett siehe Wächter (A. **68**, 116), Golfier, Besseyre (A. ch. **54**. 40).

Eigenschaften. Je nach der Darstellungsweise verschieden gefärbtes Pulver, in feuchtem Zustande dunkelbraun oder dunkelpurpurroth, nach dem Trocknen braun. Frisch gefällt bei 300facher Vergrösserung amorph, nimmt lufttrocken beim Drücken Metallglanz an (Berzelius, P. A. **22**. 306; Fischer, D. **182**. 31 und 129; J. **1866**. 265), enthält nach Müller (J. pr. [2] **30**. 252) und Debray (C. r. **100**. 1035) metallisches Au. Verliert lufttrocken bei 100° 8,2% H_2O, bei 120° 0,2% und beim Glühen 5,2% (Fischer l. c.; Berzelius l. c.). Nach Berzelius tritt beim Glühen Farbenveränderung ein, nach Fischer nicht, zeigt aber nach dem Glühen unter dem Mikroskope anders gefärbte Gemengetheilchen, HNO_3 entzieht dem Glührückstand Au, HCl ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit KNO_3 liefert der Purpur zinnsaures Kali und Zinngoldlegirung (Berzelius l. c.); durch $SnCl_2$ und reduzirende Flüss. wird er geschwärzt (Desmarest, J. pharm. **17**. 219), löst sich in Königswasser (Fischer l. c.; Buisson, J. pharm. **16**. 629), kochende HNO_3 macht die Farbe lebhafter, ebenso kochende verd. H_2SO_4, KOH ist ohne Einwirkung, Hg entzieht kein Au. Gibt mit 4 Thln. PbO und 1 Thl. Borax zusammengeschmolzen ein violettes Glas, das bei Zusatz von viel KOH sich roth färbt. In wässerigem NH_3 ist der Purpur lösl., wird aus der roth gefärbten Flüss. durch Säure wieder ausgeschieden (Proust, J. Phys. **62**. 131), nach dem Trocknen oder Gefrieren in NH_3 nicht mehr lösl. Die empirische Zusammensetzung ist verschieden, je nach der Darstellungsweise, über die rationelle Zusammensetzung gehen die Ansichten nicht unwesentlich auseinander.

	Proust	Berzelius	Buisson	Gay-Lussac	Oberkampf	
					1	2
Au	24	28,2	28,5	28,53	39,82	20,58
SnO_2	76	64,0	65,9	63,56	60,18	79,42
H_2O	—	7,6	—	7,56	—	—
Cl	—	—	5,2	Spur N_2O_5	—	—
	100	99,8	99,6	99,65	100,00	100,00

	Figuier		Fischer			
	1	2	1	2	3	4
Au	42,68	43,06	38,00	27,38	36,50	31,5
SnO_2	48,69	48,70	48,05	58,38	49,00	55,0
H_2O	—	—	13,60	14,24	13,25	13,5
Cl	—	—	—	—	—	—
	91,37	91,76	99,65	100,00	98,75	100,0

Anwendung. Zur Darstellung des Rubinglases (Kunkel, Fuss, J. f. pr. Ch. **1834**. 440; P. A. **76**. 556), zur Darstellung farbiger Emaille und in der Porzellanmalerei.

Gold und Kalium.

Goldkalium beim Erhitzen von K mit Au; H_2O nimmt aus der Verbindung KOH auf und lässt Au zurück. Zersetzt man Goldchlorür mit wässerigem KOH, so bleibt ein Theil des Goldoxyduls mit grüner Farbe gelöst (Davy, Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1027).

Goldoxydkali $Au_2O_3.K_2O + 6H_2O$ entsteht durch Schmelzen von KNO_3 in einer Goldröhre (Tennant, Schw. J. **1**. 306); Goldhydroxyd, durch MgO aus Goldchloridlsg. oder durch H_2O aus Auronitrat gefällt, löst sich beim Kochen in KOH, hieraus durch H_2SO_4 und HNO_3, nicht durch HCl fällbar (Pelletier, C. r. **18**. 813; A. ch. [3] **11**. 336). Kleine, schwach gelbgefärbte Nadeln, in H_2O mit schwachgelber Farbe lösl. (Frémy, A. ch. [3] **31**. 483; J. **1850**. 434). Die Lsg. vergoldet Cu, Messing und Bronze (Elkington, P. A. **55**. 160; Schubarth, J. pr. **11**. 239). Bei gelindem Erhitzen zerfällt es in H_2O, O und Au. Alle organischen Substanzen scheiden Au aus.

Gold und Ammonium.

Goldoxydulammoniak entsteht beim Behandeln von Goldoxydul mit NH_3. Violette, beim Erhitzen verpuffende Verbindung (C. **18**. 813; A. ch. [3] **11**. 336).

Sesquiauroamin $Au_3N.NH_3$ (?). In H_2O vertheiltes Goldoxydul wird durch konz. NH_3 sogleich tiefschwarz. Ist nicht explosiv (Figurier, A. ch. [3] **11**. 336).

Goldoxydammoniak, Knallgold, Auroamidoamid $AuNH.NH_2 + 3H_2O$. Man behandelt Goldoxyd mit NH_3, Ammoniumsulfat, -nitrat oder -chlorid. Durch Fällen von Chlorgoldlsg. mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$, durch Behandeln der Lsg. von Goldoxyd in H_2SO_4 und HNO_3 mit NH_3. Man fällt die Lsg. von Au in NH_4Cl-haltender

HNO_3 mit KOH (Basilius Valentinus, Dumas, A. ch. **44.** 167; Bergmann, Opusc. **2.** 133; Scheele, ebend. **1.** 102). Je nach der Darstellung grünes oder braungelbes Pulver, explodirt, wenn trocken, beim Reiben, durch Schlag oder den elektrischen Funken äusserst heftig, und zwar um so heftiger, je reiner es ist und je sorgfältiger es mit alkalischem H_2O ausgewaschen wurde; scharf detonirt es schon bei der Berührung. Beim Verpuffen auch des trockenen Knallgoldes wird nur ein Theil in Au, O, NH_3 und H_2O zersetzt, der andere wird unzersetzt umhergeschleudert. Beim schnellen Erhitzen auf 143° verpufft es, erw. man zuerst einige Zeit auf 130° und dann auf 160°, so zersetzt es sich allmählich. Durch Beimischen indifferenter Substanzen wie Metalloxyde etc., wird die Explosivität herabgemindert bezw. ganz aufgehoben. H_2S und $SnCl_2$ bewirken Zersetzung, letzteres unter Bildung von Goldpurpur; mit H_2SO_4 bis zum Sieden erh. wird Au unter Bildung von $(NH_4)_2SO_4$ abgeschieden, kochende H_2SO_4 löst etwas Knallgold, aus dieser Lsg. wird es durch KOH wieder abgeschieden. Wird wie Goldhydroxyd verwendet.

Gold und Baryum.

Goldoxydbaryt. Aus einer normalen Goldchloridlsg. fällt Barytwasser eine aus Goldoxyd und Baryt bestehende Verbindung; konz. HNO_3 scheidet unter Bildung von Baryumnitrat Au ab (Pelletier, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1035; A. ch. **15.** 5 und 113).

Gold und Magnesium.

Goldoxydmagnesia wird durch MgO beim Erhitzen aus einer neutralen Goldchloridlsg. gefällt (Pelletier, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1036; A. ch. **15.** 5 und 113).

Gold und Aluminium.

Behandelt man eine Lsg., welche Aluminiumhydrat suspendirt enthält, mit Natriumacetat, Goldchlorid, Kaliumoxalat und erh. zum Sieden, so erhält man eine Art Goldpurpur, der sich mit Hg schütteln lässt, ohne seine Farbe einzubüssen (Debray, C. r. **75.** 1025).

Gold und Molybdän.

Aurimolybdat. Kaliummolybdat gibt mit Goldchloridlsg. einen gelben Niederschlag, der in HCl und HNO_3 lösl., in H_2O wlösl. ist (Richter, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1037).

Goldlegirungen.

Wismuthgold. 11 Thle. Au und 1 Thl. Bi liefern eine grünlichgelbe, sehr spröde Legirung von feinkörnigem Bruch (Hatchet, Legirungen des Goldes; A. Gehl. **4.** 50). Holzmann und von Matthiessen (P. A. **110.** 21; J. **1860.** 113) ermittelten die folgenden SG.:

Au_2Bi = 14,844 (16°)	$AuBi_8$ = 10,452 (21,4°)
$AuBi$ = 13,403 (16,5°)	$AuBi_{20}$ = 10,076 (18,7°)
$AuBi_2$ = 12,067 (16°)	$AuBi_{40}$ = 9,942 (21,2°)
$AuBi_4$ = 11,025 (23°)	$AuBi_{90}$ = 9,872 (21,0°)

Beim Abkühlen erfolgt sehr grosse Kontraktion, so dass das flüssige Innere die erstarrte Kruste durchbricht. Nach Schephard (Sill. Am. J. [2] **4.** 280; J. **1847/48.** 1153) soll Wismuthgold natürlich vorkommen.

Goldzinn. Die Goldzinnlegirungen sind sehr hart und spröde, ausgenommen diejenigen mit hohem Gehalt an Sn. Au_4Sn und Au_2Sn_3, sowie die mit dazwischenliegendem Au-Gehalt sind amorph, $AuSn_2$ zeigt kryst. Struktur und körnigen Bruch, Au_2Sn_5 und $AuSn_6$ zeigen schon im Bruch vollständige Krystallspaltungsflächen (Matthiessen, P. A. **110.** 21; J. **1860.** 112). Durch geeignete Manipulationen beim Zusammenschmelzen kann man wohlgebildete Kryst. erzielen; die schönsten und grössten erhält man aus einer Lsg. mit 41% Au, sie besitzen die Farbe des Sn, sind oberflächlich durch Oxydation meist bronzefarbig angelaufen, spröde, zeigen den Sn-Schrei und besitzen die quadratischen Kombinationen der Formen oP, $2P\infty$ und $\frac{1}{2}P$ (Matthiessen und Bose, Lond. R. Soc. Proc. **11.** 433; J. **1861.** 316; Miller, Phil. Mag. **22.** 263; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1040). SG. der Goldlegirungen:

Au_4Sn = 16,367 (15,4°)	$AuSn_3$ = 9,405 (23,7°)
Au_2Sn = 14,243 (14,2°)	$AuSn_4$ = 8,931 (24,6°)
$AuSn$ = 11,833 (14,6°)	$AuSn_6$ = 8,470 (23,1°)
Au_2Sn_3 = 10,794 (23,7°)	$AuSn_9$ = 8,118 (22,4°)
Au_2Sn_4 = 10,168 (23,7°)	$AuSn_{15}$ = 7,801 (22,8°)
Au_2Sn_5 = 9,715 (22,4°)	$AuSn_{50}$ = 7,441 (22,9°)

Beim Erstarren zeigen sie gewöhnlich Kontraktion (Holzmann, P. A. **110.** 32; Matthiessen, P. A. **110.** 190; Ch. C. **1860.** 899; Laurie, Phil. Mag. **33.** 94).

Goldmagnesium (Parkinson, (Chem. Soc. J. [2] **5.** 117; J. **1867.** 196).

Goldzink. Au lässt sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Zn legiren; 60 Au und 1 Zn liefern eine spröde; 11 Au und 1 Zn eine hellgrüne, spröde Legirung vom SG. 16,937; 1 Au und 1 Zn eine sehr weisse, harte, politurfähige, sich an der Luft oxydirende; 1 Au und 2 Zn eine weisse, spröde, feinkörnige Legirung (Hellot, Gehlen, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1039; Hatchet, Legirungen des Goldes, A. Gehl. **4.** 50).

Goldblei. 11 Thle. Au liefern mit 1 Pb eine hellgelbe, sehr spröde, feinkörnige Legirung vom SG. 18,08, wie denn überhaupt ein Zusatz von Pb die Dehnbarkeit des Au beeinträchtigt; Essigsäure entzieht fast alles Pb (Bauer, B. **4**. 449). SG. einiger Goldbleilegirungen:

Au_4Pb	= 17,013 (14,3°)	$AuPb_3$	= 12,737 (21,3°)
Au_2Pb	= 15,603 (14,5°)	$AuPb_4$	= 12,445 (21,6°)
$AuPb$	= 16,466 (14,3°)	$AuPb_5$	= 12,274 (19,4°)
$AuPb_2$	= 13,306 (22,1°)	$AuPb_{10}$	= 11,841 (23,3°)

(Matthiessen, P. A. **110**. 21; Ch. C. **1860**. 609).

Goldmangan. Glüht man Au mit Braunstein im Kohletiegel, so erhält man eine hellgelbgraue, sehr harte Legirung, die etwas hämmerbar ist und groben, schwammigen Bruch zeigt; das Au oxydirt sich leicht an der Luft (Hatchet l. c.).

Goldeisen. 11 Au und 1 Fe liefern eine gelblichgraue, harte, sehr dehnbare Legirung vom SG. 16,885 (Hatchet l. c.; Lewis, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1046).

Die Güte des Stahles wird durch Au nicht verbessert, mehr als 4% machen ihn spröde (Faraday und Stodart, Bréant, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1046).

Goldkobalt. Eine dunkelgelbe, sehr spröde Legirung liefern 18 Au und 1 Co (Hatchet l. c.).

Goldnickel. Gelbweiss, hart, sehr politurfähig, äusserst dehnbar, magnetisch (Lampadius, Schw. **10**. 176).

Molybdängold. 2 Au und 1 Mo bilden eine schwarze, spröde Masse (Hjelm, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1037).

Wolframgold. Gelb, sehr strengflüssig (de Luyat, Gmelin-Kraut l. c.).

Technisch wichtige Legirungen.

Au wird beim Zusammenschmelzen mit den eben behandelten Metallen meist härter, öfter auch spröder. Nur mit Cu und Ag kann das für praktische Zwecke zu weiche Au legirt werden, um ihm grössere Härte zu geben, ohne dass die Dehnbarkeit merklich beeinträchtigt wird.

Goldkupfer. Die Legirungen mit Cu heissen rothe Karatirung. Zur Darstellung schmilzt man das Au im Graphittiegel und fügt das leichtflüssigere Cu unter beständigem Umrühren zu, da das spezifisch schwerere Au sich leicht am Boden ansammelt. Borax und KNO_3 dienen als Flussmittel. Das Cu muss absolut rein sein, da ein geringer Gehalt an Pb oder Sb die Legirung spröde und unbrauchbar macht. Das Cu macht das Au härter, leichter schmelzbar, allerdings auch etwas weniger dehnbar, die Farbe der Legirung hängt vom Cu-Gehalt ab und ist hochgelb bis roth. Die nach den Atomverhältnissen Au_8Cu, Au_6Cu, Au_4Cu und Au_2Cu bereiteten Legirungen sind, wenn beim Schmelzen die Bestandtheile gehörig gemischt waren, völlig homogen; AuCu und $AuCu_5$ werden dies erst nach wiederholtem Umgiessen und Schmelzen (Levol, A. ch. [3] 39. 163; J. **1853**. 730). Eine Legirung von 22 Thln. Gold auf 1 Thl. Cu hat ein SG. 17,157; bei 7 Thln. Au auf 1 Cu ist die Härte am grössten. Vollständig lässt sich das Cu

durch Schmelzen an der Luft aus der Legirung nicht entfernen, selbst dann nicht, wenn, wie bei der Kupellation, viel Pb zugefügt wird; es gelingt das erst, wenn gleichzeitig 3 Thle. Ag und 24 Thle. Pb auf 1 Thl. Goldkupfer zur Anwendung gelangen. Goldkupferlegirungen dienen zur Herstellung von Schmucksachen und Goldmünzen. Der Gehalt an reinem Au, der Feingehalt, wird gegenwärtig in den meisten Ländern nach Tausendsteln ausgedrückt, d. h. man gibt an, wieviel Milligramm Au in 1 g Legirung enthalten sind, früher geschah das in Karat, 18karätiges Au hat 0,750 Feingehalt. Au, welches den zur Verarbeitung vorgeschriebenen Feingehalt besitzt, nennt man Probegold (or au titre, standard gold). Deutsche Goldmünzen sind 0,900 fein (Toleranz 0,002). Hannöversche Pistolen sind 0,895, Sovereigns 0,916, holländische Dukaten 0,982, österreichische 0,986 fein.

Goldsilber kommt in der Natur sehr häufig vor, besonders als güldisch Silber oder Elektrum; die künstliche Mischung wird die weisse Karatirung genannt. Durch Vermischen mit Ag wird Au ebenfalls härter und leichter schmelzbar, die Farbe geht von Blassgelb bald in Weiss über, die Dehnbarkeit wird am wenigsten durch Ag beeinträchtigt. 2 Au und 1 Ag liefern die härteste Legirung, 1 Au mit 3 bis 4 Ag zeigt bei schneller Abkühlung der Schmelze das Spratzen des reinen Ag (G. Rose, P. A. **23**. 181); wird Au zu dem gleichen Gewicht geschmolzenen Ag gegeben, so entweicht unter heftigem Aufbrausen die vom Ag absorbirte Luft (Levol, C. r. **35**. 63; J. **1852**. 423). Eine ähnliche Erscheinung wird beim Eintragen von Ag in geschmolzenes Au beobachtet, weil das anfangs oben schwimmende Ag Gase, die es beim Umrühren wieder entweichen lässt, absorbirt (Levol, A. ch. [3] **39**. 163; J. **1853**. 731). Durch Zusammenschweissen von Gold- und Silberpulver kann ein damascirtes Metall erhalten werden (Fournet, A. ch. **75**. 435). SG. einiger Goldsilberlegirungen:

Au_6Ag = 18,401 (13,3°)	$AuAg_2$ = 13,432 (14,3°)
Au_4Ag = 17,540 (12,3°)	$AuAg_4$ = 12,257 (14,7°)
Au_2Ag = 16,354 (13,0°)	$AuAg_6$ = 11,670 (13,1°)
$AuAg$ = 14,870 (13,0°)	

Reine Goldsilberlegirungen werden selten verwendet, da die Farbe zu blass ist (Matthiessen, P. A. **110**. 21; Ch. C. **1860**. 609). Um jedoch Au von verschiedener Farbe zur Verzierung auf Goldarbeiten benutzen zu können, verwendet man grünes Gold 2 bis 6 Au und 1 Ag, blassgelbes Gold, Antikgold 1 Au und 2 Ag (Vaudry, Alliages d'or. Besançon 1875).

Gold, Silber, Kupfer ist die am häufigsten und am vielfachsten verwendete Legirung. Zur Anfertigung von Schmuckgegenständen bedient man sich ihrer fast ausnahmslos; die verschiedenen Legirungen hat man durch besondere Namen unterschieden:

1. Kronengold (41,667 bis 75 Au),
2. Joujougold 8,3 Au,
3. Nürnberger Gold 5,5 Au, 5,5 Ag und 89 Cu,
4. Shakde 1 bis 10 Au, 1 bis 10 Ag, 98 bis 80 Cu,
5. hochgelbes Gold: 4 Au, 3 Ag, 1 Cu oder 147 Au, 7 Ag und 6 Cu,
6. rothes Gold: 3 Au, 1 Ag und 1 Cu oder 10 Au, 1 Ag und 4 Cu,

7. hochrothes Gold: 1 Au, 1 Cu, 0,5 Ag,

8. Federgold: 16 Au, 2,66 Ag, 5,33 Cu (Vaudry l. c.), findet zur Herstellung von Schreibfedern Verwendung.

Gold, Silber, Eisen dient zu Verzierungen von Goldarbeiten. Blaues Gold 1 bis 2 Au, 1 Ag und 1 Fe (Heyl).

Gold, Silber, Cadmium. Eine hämmerbare, sehr dehnbare, meist grüne Legirung.

750 Au, 166 Ag und 84 Cd grün.

750 Au, 125 Ag und 125 Cd gelblichgrün (Vaudry l. c.).

Gold, Silber, Kupfer, Cadmium. Eine sehr dehnbare, geschmeidige Legirung, die sich gut zu Draht ausziehen lässt, gibt 746 Au, 114 Ag, 97 Cu und 43 Cd; grün (Vaudry l. c.; Abel, J. **1863**. 724).

Goldamalgam kommt natürlich in Columbien, Californien und Victoria in Australien vor und bildet gelbweisse, metallisch glänzende, undurchsichtige, kugelige Körner und quadratische Kryst. vom SG. 15,47 (Sonnenschein, N. Jahrb. f. Min. **1854**. 816), enthält ca. 60 Hg (Schneider, J. pr. **43**. 317; Sonnenschein, Zeitschr. D. geol. G. **6**. 243). Au verdichtet die Dämpfe von Hg und löst sich beim Erwärmen in Hg. Am schnellsten bildet sich Goldamalgam beim Hineinwerfen glühender Goldbleche in erw. Hg. Au, das mit einer dünnen Schicht Schwefelgold bedeckt ist, sowie mit $FeSO_4$ und $HgNO_3$ gefälltes amalgamirt sich nicht (Skey, J. **1870**. 1070; **1871**. 344), hierzu am besten geeignet ist das durch As_2O_3 oder Amylalkohol reduzirte (Knafel, D. **168**. 282; J. **1863**. 288). Au_8Hg erhält man durch Lösen von 1 Au in 1000 Hg, Pressen durch Gemsleder und Behandeln mit mässig warmer HNO_3; bildet vierseitige, glänzende Prismen, die durch kochende HNO_3 nicht zersetzt werden, verändert sich an der Luft nicht (Henry, Phil. Mag. [4] 9. 458; J. **1855**. 419). $AuHg_2$ ist kryst. SG. 15,412 (Crookewitt, J. **1847/48**. 393). Löst man gefälltes Au in 120° warmem Hg, so scheidet sich beim Erkalten hartes $AuHg_4$ ab (Crookewitt, J. pr. **45**. 87). $AuHg_6$ kryst. in vierseitigen Säulen, die in der Wärme schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen Au dendritisch hinterlassen. $AuHg_{20}$ bildet bei längerem Erhitzen auf 80° Goldkrystalle (Knafl, D. **168**. 282). Vollständig zersetzen sich die Amalgame erst bei Rothgluthitze, sie finden Verwendung zur Feuervergoldung und bei der Goldgewinnung (Extraktionsmethode).

Stavenhagen.

Platin.

Pt; AG. 194,3; W. 2 und 4.

Geschichtliches. Platin (Platina ist das Diminutivum des spanischen Wortes Plata = Silber) wurde zuerst von Waston (Philos. Transactions 1750) als eigenthümliches Metall beschrieben, nachdem die erste Nachricht über dasselbe bereits 1736 durch Antonio de Ulloa nach Europa gebracht worden war. Wollaston fand 1803, dass in dem Platinerz, ausser Pt noch zwei demselben ähnliche Metalle, Pd und Rh, enthalten seien, Tennant entdeckte 1804 das Ir und Os und Claus 1845 das Ru. Eine genauere Kenntniss der Eigenschaften des Pt verdanken wir demnächst Wollaston, der u. a. die Darstellung von Platinblech durch Zusammenschweissen des Platinschwamms lehrte. Später haben u. a. Berzelius, Davy, Vauquelin, Döbereiner hervorragende Arbeiten zur Kenntniss der Pt-Verbindungen geliefert; das Gebiet der ammoniakalischen Platinbasen ist besonders durch die Arbeiten von Magnus, Gros, Reiset, Peyrone und Raewsky eröffnet worden.

Vorkommen. Pt findet sich in der Natur immer gediegen, aber meist, und zwar in wechselnden Mengen, legirt mit Fe, Pd, Rh, Ir, Os, Ru; ferner bilden Pb und Cu einen fast nie fehlenden Bestandtheil der Platinerze. Dieselben finden sich als kleine Körner, seltener grössere Stücke im Schuttlande oder bilden meist neben Au in Form von Pt-Sand einen Gemengtheil des Sandes von Flussbetten. Die grösste Ausbeute an Platinerz liefert das Uralgebirge (Nischney-Tagilsk, Garoblagodot u. a.). Weitere Fundstätten für Pt sind: die brasilianischen Provinzen Matto Grosso und Minas Geraës, Columbien, Mexiko, Borneo, der Goldsand von Kalifornien und vieler amerikanischer Flüsse, Rutherford County in Nord-Carolina, Canadien, Lappland. Kleinere Mengen Pt sind im Goldsande des Rheins, im Harz, in Frankreich, Spanien, Irland, Ohlaplan in Ungarn gefunden worden. Ausserdem scheint Pt, wenn auch nur in geringerer Menge, einen Bestandtheil mancher Mineralien (u. a. Fahlerz, Bournonit, Dolomit, Schwerspath, Spatheisenstein, Brauneisenstein) zu bilden. Nach Pettenkofer (P. A. 74. 316) ist sämmtliches Ag, welches nicht aus der Scheidung stammt,

Pt-haltig; ein von Rössler (A. **180**. 240) untersuchtes Blicksilber enthielt 0,0058 Pt. Sehr häufige Begleiter des Platinerzes sind Titaneisen und Chromeisenstein; G. Rose und Le Play stellten in Folge dessen die Ansicht auf, dass das ursprüngliche Gestein des uralischen Platinerzes ein Titaneisen und Chromeisenstein enthaltender Serpentin gewesen sei, welcher durch geologische Ereignisse zerstört und weggewaschen wurde, mit Zurücklassung der darin enthaltenen schweren Mineralien. Neuere Funde weisen auf ein Serpentin in Adern und Chromeisenstein enthaltendes Muttergestein hin, welches grosse Aehnlichkeit mit gewissen Meteoriten zeigt. Daubrée (C. r. **80**. 707) nimmt in Folge dessen an, dass Pt, Fe und Cr im Platinerz ursprünglich metallisch vorhanden waren und letztere Metalle später unter dem Einfluss einer ungenügenden Oxydation bei erhöhter T. theilweise oxydirt wurden. Eine Stütze findet diese Ansicht durch ein von Terreil C. r. **82**. 116) analysirtes, uralisches Erz, in welchem sich gediegen Fe und Ni finden.

Darstellung. Erfolgt meist auf nassem Wege und macht wegen der Aehnlichkeit, welche die Pt-Metalle unter einander zeigen, häufig ziemlich umständliche chemische Operationen nöthig. Deville und Debray (A. ch. [3] **56**. 385; [3] **61**. 5; C. r. **54**. 1139; D. **153**. 38; **154**. 130, 199, 287, 383; **165**. 198. 205; A. **114**. 78; J. **1861**. 882) haben gezeigt, dass Pt auch auf trockenem Wege aus dem Platinerz gewonnen werden kann; jedoch scheint der umständlichere, kostspieligere, aber sichere nasse Wege vorläufig noch den Vorzug zu verdienen und ist selbst bei Anwendung des trockenen Weges nicht ganz zu umgehen.

Methode auf trockenem Wege. Die schwere Schmelzbarkeit des Platinerzes macht besondere Vorrichtungen zum Schmelzen desselben nothwendig. Deville und Debray haben zu diesem Zweck Oefen aus Kalk konstruirt, in welchen die Erze mit oder ohne Zusätze mit Hülfe des Knallgasgebläses geschmolzen werden. Häufig gelingt es, schon ein ziemlich reines Pt zu erzielen, wenn das Erz allein, höchstens unter Zusatz von etwas Kalk, um die Masse des Ofens zu schonen, im Knallgasgebläse geschmolzen wird; die begleitenden Metalle werden zum grössten Theil oxydirt und das zurückbleibende Pt enthält nur Beimengungen von kleinen Mengen Ir und Rh, welche für die meisten Anwendungen des Pt nicht schädlich sind. Enthält jedoch das Platinerz Osmium-Iridium, so ist die Entfernung desselben nothwendig, und zwar geschieht diese zweckmässig durch metallisches Pb, welches sich mit Pt leicht, nicht aber mit dem Osmium-Iridium legirt. Deville und Debray wenden, da das im Platinerz stets enthaltene Fe die Einwirkung des Pb hindert, Bleiglanz an, welcher auf das vorhandene Fe unter Bildung von FeS und metallischem Pb einwirkt. Die Operation wird in einem Tiegel bei Silberschmelzhitze vorgenommen. Nach Abscheidung des Osmium-Iridium schüttet man auf die Masse PbO, um dem überschüssigen Bleiglanz den S zu entziehen. Nach beendigter Operation wird das am unteren Ende der Legirung befindliche Osmium-Iridium abgesägt und bei folgenden Operationen wieder zugegeben. Das Pt enthaltende Pb wird bei hoher T. und in lebhaftem Luftstrom cupellirt; es bleibt Pt zurück, welches, nachdem ein schwarzes, besonders

Rh und Ir enthaltendes Pulver durch Bürsten entfernt ist, durch Schmelzen im Kalkofen, mittelst des Gebläses gereinigt wird. Zur Entfernung des Osmium-Iridium empfiehlt es sich auch, den nassen Weg mit dem trockenen zu kombiniren. Man löst das Platinerz in Königswasser, filtr. vom ungelöst bleibenden Osmium-Iridium und von Gangart ab, dampft die Lsg. zur Trockniss, glüht den Rückstand, wodurch das Pt reduzirt wird, und schmilzt letzteres, nachdem die nicht reduzirten Oxyde durch Schlämmen entfernt und etwaiges Pd durch HNO_3 gelöst worden, im Kalktiegel.

Methode auf nassem Wege. Auf der Petersburger Münze wurde das folgende (im Prinzip schon von Döbereiner angegebene) Verfahren benutzt. Das möglichst zerkleinerte Erz wird in Porzellanschalen mit Königswasser wiederholt bis zur Erschöpfung gekocht. Aus der Lsg., welche mit den Waschwassern früherer Operationen vermischt wird, fällt man, indem man bis zur schwach sauren Reaktion Kalkmilch zusetzt, Fe, Cu, Ir, Rh und einen Theil des Pd aus; die Lsg., welche den grössten Theil des Pt nebst etwas Pd und Spuren der anderen Platinmetalle enthält, wird zur Trockniss eingedampft. Das durch Glühen des Rückstandes erhaltene Pt wird erst mit H_2O, dann mit HCl gewaschen und schliesslich durch Glühen oder Pressen verarbeitet. Kleine Mengen Pt befinden sich noch in dem durch Kalkmilch erhaltenen Niederschlage; behufs Gewinnung derselben behandelt man den Niederschlag mit verd. H_2SO_4, fällt aus der Lsg. den grössten Theil des Pt in Form von Platinsalmiak, alsdann aus der Mutterlauge durch Fe die noch vorhandenen Pt-Metalle nebst Cu, löst letzteres durch H_2SO_4 bei Luftzutritt und fällt aus der Lsg. des Rückstandes in Königswasser Platinsalmiak und Iridiumsalmiak. Durch Glühen des letzteren erhält man Pt- und Ir-Schwamm, welcher mit verd. Königswasser digerirt wird, um das Pt zu lösen. Die Lsg. wird wie oben mit Kalkmilch behandelt. Das auf diese Weise hergestellte und zu Münzzwecken benutzte Metall ist nicht rein (Deville und Debray l. c.; v. Schneider, A. Suppl. Bd. 5. 261). — Matthey (London, A. Soc. Proc. **28**. 463; J. **1819**. 1100) schmilzt das käufliche Pt mit dem Sechsfachen seines Gewichtes Pb zusammen und behandelt dann die zerkleinerte Legirung mit verd. HNO_3 (1 : 8 Vol.), wodurch Pb, Cu, Pd und Rh gelöst werden. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück, aus dessen Lsg. in verd. Königswasser, nachdem das Pb durch verd. H_2SO_4 ausgefällt worden, durch überschüssiges NH_4Cl und etwas NaCl Platinsalmiak gefällt wird. Derselbe enthält noch etwas Rhodiumsalmiak, behufs dessen Entfernung er in einem Pt-Gefässe mit etwas Kaliumdisulfat und Ammoniumdisulfat bis zur dunkeln Rothglut erh. wird. Nach dem Auskochen der Schmelze mit H_2O, welches Rhodiumsulfat löst, bleibt Pt als schwammförmiges Pulver zurück. Die Rückstände, welche nach dem Auflösen des Erzes in Königswasser bleiben, und die Mutterlaugen nach der Ausfällung des Platinsalmiaks dienen als Rohmaterial für die Gewinnung der anderen Pt-Metalle. — Ueber die Gewinnung von Pt siehe ferner v. Schneider (l. c.); Heräus (Chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung II, 999); Hess (J. pr. **40**. 498) und Deville und Debray (l. c.). Die im Laboratorium sich ansammelnden Pt-Rückstände, meist Kaliumplatinchlorid, erh. man mit KOH oder K_2CO_3 zum Kochen und fügt Alk. oder die vorhandenen alkoholischen Waschwasser

hinzu; das niederfallende feinzertheilte Pt wird gewaschen, getrocknet und noch einmal mit HCl ausgekocht.

Eigenschaften. Pt ist grauweiss, sehr geschmeidig, lässt sich im Zustande vollkommener Reinheit zu äusserst feinem Draht ausziehen und zu sehr dünnen Plättchen schlagen. AG. 194,3 (194,58 Halberstadt, B. **1884**. 2962; vergl. auch: W. Dittmar und John, M. Arthur, welche aus Seubert's Analysen 195,5 bis 196 berechnen, Ch. C. **1888**. I. 303). Die Festigkeit entspricht der des Fe. SG. nach Deville und Debray (C. r. **50**. 1038) bei 17,6° 21,48. Spez. Wärme 0,03243 (Regnault); 0,0314 (Dulong und Petit); bei $t^0 = 0{,}0317 + 0{,}000012\,t$ (Violle, C. r. **85**. 543). Von 0 bis 100° erw., dehnt es sich um 0,002658 seines Volumens aus (Matthiessen, P. A. **130**. 50). Nach Fizeau (C. r. **68**. 1125) beträgt der lineare Ausdehnungskoëffizient des geschmolzenen Pt bei 40° = 0,00000899, nach Calvert und Johnson (Rep. Br. Assoc. 1858; J. **1859**. 10) der des gehämmerten Pt von 0 bis 100° = 0,0000081. Ueber das Leitungsvermögen des Pt für Wärme und Elektrizität siehe Calvert und Johnson (l. c.); Becquerel (A. ch. [3] **17**. 242); Matthiessen (l. c.); Arndtsen (P. A. **104**. 1); J. Müller (P. A. **103**. 176). Der S. liegt zwischen 1460 und 1480° (Becquerel, C. r. **57**. 855); bei 1775° (Violle, C. r. **89**. 702); 2000° (Deville und Debray l. c.). In grösseren Mengen ist Pt daher nur mit Hülfe des Knallgasgebläses schmelzbar; kleinere Mengen lassen sich schon in besonders konstruirten Oefen mit Hülfe des Heissluftgebläses, ganz dünne Drähte schon vor dem Löthrohr verflüssigen. Andere Angaben über die Schmelzung von Pt in gewöhnlichen Oefen sind darauf zurückzuführen, dass das Metall C und Si aufgenommen, wodurch es leichter schmelzbar wird. Bevor das Pt schmilzt, wird es weich und diese Eigenschaft (Schweissbarkeit) ermöglicht die Anfertigung von Platingeräthschaften ohne Hülfe des Knallgasgebläses. Im geschmolzenen Zustande verflüchtigt sich Pt merklich und zeigt, schnell abgekühlt, die Erscheinung des Spratzens.

In Formen des regulären Systems kryst. Pt ist mehrfach beobachtet worden, so u. a. von Troost und Hautefeuille (C. r. **84**. 946); Köttig (J. pr. **71**. 190); Noguès (C. r. **47**. 832); Moissan (C. r. **109**. 807). Dass auch das kompakte geschmolzene und gehämmerte Pt kryst. Struktur besitzt, gibt sich zu erkennen, wenn die Oberfläche durch Königswasser geätzt wird (Phipson, Ch. N. 5. 144; Noble, Chem. N. 5. 168; Kalischer, B. **1882**. 706). Pt-Draht zeigt die kryst. Struktur erst, wenn er zum Rothglühen erh. wird.

Pt besitzt die Fähigkeit, in der Rothglühhitze H und zwar, vorausgesetzt, dass es nicht geschmolzen war, ca. 5 Vol. zu absorbiren und denselben bei niederer T. beliebig lange gebunden zu halten; damit im Zusammenhange steht die Beobachtung von Deville und Troost (C. r. **56**. 977), dass H durch ein aus geschmiedetem Pt bestehendes Rohr in der Glühhitze diffundirt. Sehr fein zertheiltes Pt, wie man es durch Reduktion von sauren Pt-Lsgn. (Platinschwarz, Platinmohr) oder durch Glühen von Platinsalmiak (Platinschwamm) erhält, vermag ferner Gase auf seiner Oberfläche zu kondensiren, und leitet durch seine Gegenwart allein chemische Zersetzungen oder Verbindungen ein (katalytische Wirkung). Ueber die Darstellung eines guten Platinmohrs

siehe die Vorschriften von Liebig, Döbereiner, Brunner (D. 150. 376); Böttger (J. pr. [2] 2. 137); Hempel (A. 107. 97); Idrawkowitsch (Bl. [2] 25. 198); Böttger (Z. 1877. 443); Smith (Am. 1872. 2. 691); Löw (B. 23. 289).

Ein H-Strom entzündet sich in Berührung mit Platinschwamm; ebenso bewirkt letzterer nur durch seine Anwesenheit die Vereinigung von H mit Cl; bei Gegenwart von Platinmohr vereinigt sich SO_2 mit O zu SO_3. Alk. wird durch Platinmohr zu Essigsäure oxydirt; dabei kann der Platinmohr erglühen und der Alk. sich entzünden. Ameisensäure und Oxalsäure werden zu CO_2, arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt (v. Mulder, Rec. trav. chim. 2. 44; J. 1883. 331). Andererseits kann Platinmohr reduzirend wirken; so veranlasst er die Reduktion von H_2O_2 zu H_2O, Chlorwasser zu HCl, von unterchlorigsauren Salzen zu Cl-Metallen (Schönbein, J. pr. 98. 76), O_3 zu O (v. Mulder und van der Meulen, Rec. trav. chim. I, 167; J. 1882. 223). Platinmohr macht ferner aus einem Gemisch der verd. Lsgn. von Kaliumchromat und Kaliumjodid J frei, entfärbt das Gemisch von $KMnO_4$ und HNO_3 u. a. m. (Schönbein, P. A. 105. 258). Gewalztes und gehämmertes Pt zeigen, wenn auch in geringerem Grade, gleichfalls katalytische Wirkungen, wenn sie auf 200° erh. werden; durch glühenden Pt-Draht werden die Dämpfe von organischen Substanzen oxydirt. Der von Platinschwarz absorbirte H übt energische chemische Wirkungen aus; mit O zusammengebracht, bildet er unter lebhafter Wärmeentwickelung H_2O (Wilm, B. 1881. 878; Berthelot, C. r. 94. 1377; B. 1882. 1570); er reduzirt HNO_3 von 68% unter Erglühen des Pt (Gladstone und Tribe, B. 1879. 390), ferner die Lsgn. von Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Kaliumeisencyanid, Nitrobenzol, Indigo u. a. (Gladstone und Tribe l. c.; Ch. N. 37. 245).

Pt wird weder in der Kälte, noch in erhöhter T. von O angegriffen; im fein vertheilten Zustande von trockenem Cl oder Phosphorpentachlorid bei 250°; freies Br und J scheinen auf kompaktes Pt nicht einzuwirken. In der Glühhitze wird Pt angegriffen durch schmelzende Alkalien, auch Baryumhydroxyd, durch Nitrate, durch ein Gemisch von S und kohlensaurem Alkali, durch KCN, durch P, Si, sowie durch die Mehrzahl der Metalle. Auf nassem Wege wird das Pt nur durch Königswasser oder Gemische, welche Cl entwickeln, gelöst; erhöhter Druck beschleunigt die Lsg. namentlich kompakter Stücke (Dullo, J. pr. 78. 369); nach Wagner (Z. 1876. 149) soll ein Gemisch von Br und HBr mit konz. HNO_3 energischer wirken als Königswasser. In kleinen Mengen kann sich Pt in HNO_3 lösen, wenn es mit Ag legirt ist (Winkler, Fr. 13. 369; van Riemsdiyk, B. 1883. 387) oder durch Zn aus der Lsg. in Königswasser in äusserst fein zertheiltem Zustande niedergeschlagen ist (Wilm, B. 1880. 1198). Nach Scheurer-Kestner (C. r. 86. 1082; 91. 59) löst auch konz. H_2SO_4, wenn sie kleine Mengen salpetriger Säure enthält, etwas Pt.

Pt verbindet sich mit O zu Platinoxydul, Platinoxyduloxyd und Platinoxyd; Salze der Oxyde mit Sauerstoffsäuren sind nur in verhältnissmässig geringer Zahl bekannt. Die wichtigsten Verbindungen des Pt sind das Platinchlorür ($PtCl_2$) und Platinchlorid ($PtCl_4$). Beide Verbindungen zeichnen sich (ebenso wie das Platincyanür) durch die Neigung aus, Doppelverbindungen einzugehen. Insbesondere bilden sie

mit NH_3 zahlreiche, verschiedenartig zusammengesetzte und gut charakterisirte Verbindungen (Salze der Platinbasen).

Verwendung. Zur Anfertigung von Geräthschaften (Tiegeln, Schalen, Blech und Draht) für die Benutzung in chemischen Laboratorien, ferner für Abdampfapparate in H_2SO_4-Fabriken und den Anstalten zur Scheidung edler Metalle. Die Anwendung des Pt als Münzmetall, welche bis 1845 in Russland üblich war, hat sich hauptsächlich in Folge des wechselnden Handelswerths des Pt nicht bewährt. Mit Platinblech plattirte Metalle dienen zu Spitzen von Blitzableitern, zu Wagschalen für chemische Wagen etc. Fein vertheiltes Pt dient zum Ueberziehen (Platiniren), von anderen Metallen, von Porzellan und Glas (Platinspiegel). Platinschwamm und Platinschwarz finden in Folge ihrer Fähigkeit, Verbrennungserscheinungen und die Bildung chemischer Verbindungen zu veranlassen, Verwendung bei dem Döbereiner'schen Feuerzeug, zu Räucherapparaten, zur Darstellung von SO_3 etc. Pt-Verbindungen benutzt man in der Photographie, zur Anfertigung unzerstörbarer Dinten etc.

Platin und Sauerstoff.

Pt bildet mit O drei Verbindungen: Platinoxydul PtO, Platinoxydoxydul Pt_3Cl_4 und Platinoxyd PtO_2, welche im Allgemeinen noch nicht mit wünschenswerther Schärfe untersucht sind.

Platinoxydul PtO; MG. 210,26; 100 Thle. enthalten 92,41 Pt und 7,59 O. Entsteht 1. durch vorsichtiges Erhitzen des Hydrats; 2. eine Lsg. von K_2PtCl_6 gibt mit Kalkwasser einen Niederschlag, welcher geglüht und mit verd. HNO_3 behandelt PtO hinterlässt. Violettes oder graues Pulver, wird in der Glühhitze oder durch Ameisensäure leicht zu Pt reduzirt.

Platinhydroxydul wird durch Zersetzung des Platinchlorürs mit KOH erhalten oder nach Thomsen (J. pr. [2] **16.** 344), wenn eine sehr verd. Lsg. von Kaliumplatinchlorür mit der berechneten Menge NaOH versetzt und zum Kochen erh. wird. Schwarz, llösl. in HCl oder HBr, wird durch Ameisensäure zu Pt reduzirt. Das Platinoxydul bildet mit KOH, NaOH und CaO Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind. Ueber die Verbindungen mit NH_3 siehe Platinbasen.

Die Platinoxydulsalze sind braunroth oder farblos und werden in der Glühhitze zersetzt. Aus der Lsg. des Platinchlorürs in HCl fällen H_2S und $NH_4.HS$ dunkelbraunes PtS, in $NH_4.HS$ lösl. KJ färbt die Lsg. dunkler unter allmählicher Abscheidung von PtJ_2. Eisenvitriol reduzirt es in der Siedehitze langsam zu Pt. Von Salzen mit Sauerstoffsäuren sind die der schwefligen und salpetrigen Säure, sowie deren Doppelverbindungen am besten charakterisirt und untersucht; in ihnen sind die Eigenschaften des Pt, sowie der Säuren zum Theil verdeckt.

Platinoxydoxydul Pt_3O_4; MG. 646,74; 100 Thle. enthalten 90,13 Pt und 9,87 O. Bildet sich, wenn ein Gemenge von entwässertem Natriumplatinchlorid mit 4 Thln. H_2O-freiem Na_2CO_3 bis zum beginnenden

Schmelzen erh. und die geschmolzene Masse nach einander mit H_2O, verd. HNO_3 und Königswasser ausgekocht wird. Schwarzes Pulver, unlösl. in allen Säuren, auch Königswasser, wird in der Glühhitze, sowie durch H oder Leuchtgas in der Kälte unter Feuererscheinung reduzirt (Jörgensen, J. pr. [2] **16.** 344). Ueber Hydrate von der Zusammensetzung $Pt_3O_4 . 9H_2O$ und $Pt_5O_{11} . 11H_2O$ siehe E. Prost (Bl. 46. 156; B. 1886. R. S. 666).

Platinoxyd PtO_2; MG. 226,22; Pt 85,89%, O 14,11% bildet sich durch gelindes Erhitzen des Platinhydroxyds.

Platinhydroxyd $PtO_2 + 2H_2O$; MG. 262,14 (Döbereiner, Gmel.-Kraut, III, 1069; Wittstein, J. **1870.** 386; Topsoë, B. **1870.** 462) entsteht, wenn eine Lsg. von H_2PtCl_6 mit überschüssigem Na_2CO_3 eingedampft und die rückständige, mit H_2O ausgewaschene Masse mit Essigsäure behandelt wird. Rothbraunes Pulver, llösl. in NaOH, HCl, HNO_3 und H_2SO_4, unlösl. in Essigsäure; durch H wird es unter Erglühen zu Metall reduzirt. Ein Hydrat mit 3 Mol. H_2O erhielt E. Prost (Bl. 46. 156; B. 1886. Ref. S. 666) durch Verdünnen einer Lsg. von $Pt(OH)_4$ in konz. HNO_3 mit H_2O als gelbes Pulver. Ein anderes Hydrat $PtO_2 + 4H_2O$ (Topsoë l. c., Frémy, A. ch. [3] **31.** 478; A. **79.** 40) entsteht, wenn eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit einem grossen Ueberschuss von NaOH gekocht und die entstandene Lsg. des Platinoxyds in NaOH durch Essigsäure zersetzt wird. Dasselbe ist, frisch gefällt, ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen wieder gelb wird, bei 100° 2 Mol. H_2O unter Braunfärbung verliert und llösl. ist in KOH, NaOH, Säuren, selbst Essigsäure.

Die Platinoxydsalze sind gelb oder braun und werden in der Glühhitze zersetzt. Aus ihren Lsgn. wird metallisches Pt durch die meisten Metalle, ferner durch H, P, organische Stoffe, ein Gemisch von $FeSO_4$ und KOH u. a. niedergeschlagen. Der dunkelbraune Niederschlag, welchen H_2S und $NH_4.HS$ (namentlich in der Hitze) erzeugen, löst sich im Ueberschuss von $NH_4.HS$, wenn auch schwierig, auf; er löst sich nicht in HCl, wohl aber in der Hitze in HNO_3. KJ färbt die Lsgn. tief dunkelbraun unter Bildung eines braunen Niederschlages. KCl und NH_4Cl geben in der Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids in H_2O oder Alk., schwieriger in der Lsg. anderer Pt-Salze schwer lösl. Niederschläge der Doppelsalze des Platinchlorids mit KCl oder NH_4Cl. Dieselben Niederschläge werden in der Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids durch KOH und NH_3 erzeugt und lösen sich, wenn letztere in grossem Ueberschusse zugesetzt werden, in der Wärme wieder auf, während in anderen Platinoxydsalzen gelbbraune, im Ueberschusse der Fällungsmittel unlösl. Niederschläge entstehen. Durch Na_2CO_3 wird in der Siedehitze eine braungelbe Verbindung von PtO_2 mit Na_2O niedergeschlagen. $BaCO_3$ fällt die Lsgn. der PtO_2-Salze nicht; nur aus der Lsg. des Sulfats und Nitrats wird in der Hitze alles Pt gefällt. $Hg(CN)_2$ gibt keinen Niederschlag (Unterschied von Pd). SO_2, salpetrige Säure und Nitrite entfärben besonders in der Hitze die Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids. PtO_2 geht ferner mit Alkalien und Erden (siehe Pt und Na, Pt und Ba, Pt und Ca) salzartige Verbindungen ein.

Platin und Chlor.

Pt bildet mit Cl zwei Verbindungen: Platinchlorür $PtCl_2$ und Platinchlorid $PtCl_4$. Beide sind nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten. Besser erforscht sind die zahlreichen, gut charakterisirten Doppelverbindungen derselben mit anderen Chloriden. Durch Einwirkung von CO, PCl_3 (auch PCl_5) und namentlich von NH_3 entstehen Körper von eigenartiger Konstitution, aus welchen sich eine grosse Anzahl neuer gut charakterisirter Verbindungen (Salze der Platinbasen u. a.) ableiten lässt.

Platinchlorür.

$PtCl_2$; MG. 265,04; 100 Thle. enthalten 73,31 Pt, 26,69 Cl.

Bildung und Darstellung. Man erh. trockenes und gepulvertes Wasserstoffplatinchlorid in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bis zum S. des Sn (Gmelin-Kraut III. 1081); erh. man nur soweit, dass 1 Thl. des Wasserstoffplatinchlorids unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand in H_2O und das $PtCl_2$ scheidet sich während des Abdampfens der Flüss. allmählich aus. Nach Schützenberger (C. r. **70.** 1134, 1287; A. Suppl. Bd. 8. 242) erhält man leicht $PtCl_2$, wenn man über Platinschwamm, der in einer Glasröhre auf 240 bis 250° erh. wird, so lange trockenes Cl leitet, bis nichts mehr aufgenommen wird. Behandelt man Natriumplatosulfit mit HCl, so erhält man ein mit NaCl verunreinigtes $PtCl_2$ (Liebig).

Eigenschaften. Je nach der Darstellung braunes oder blaugrünes Pulver, nichtlösl. in H_2O, lösl. in HCl (bei Luftabschluss). SG. 5,87. Zerfällt in der Hitze in Pt und Cl. Bildungswärme des $PtCl_2$ nach Berthelot (C. r. **87.** 615; J. **1878.** 112) 22000 cal. Durch wässeriges KOH wird schwarzes Platinhydroxydul abgeschieden. $PtCl_2$ verbindet sich leicht mit HCl (über die Reaktionen der Lsg. vergl. Platinoxydul) und vielen Cl-Verbindungen zu Doppelsalzen, die meist zerfliesslich, in H_2O mit dunkelbrauner Farbe lösl. sind (Nilson, J. pr. [2] **15.** 260; B. **1876.** 1143). Ausserdem entstehen Verbindungen durch Anlagerung von NH_3 (s. Platinbasen), CO und PCl_3 (s. u.). Auch organische Verbindungen geben mit $PtCl_2$ Additionsprodukte, so besonders Aethylsulfid (Blomstrand, J. pr. [2] **27.** 189).

Wasserstoffplatinchlorür $PtCl_2 + 2HCl$, nur in wässeriger Lsg. bekannt, ist in der Lsg. des $PtCl_2$ in HCl enthalten, bildet sich ferner, wenn eine Lsg. von Baryumplatinchlorür mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 zersetzt (Nilson l. c.) oder eine heiss ges. Lsg. von Kaliumplatinchlorür mit einer konz. Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid vermischt wird (Thomson, J. pr. [2] **15.** 295). Die Lsg. ist nicht ohne Zersetzung zu konzentriren; im Vakuum abgedampft lässt sie einen Rückstand von der Formel $HCl.PtCl_2 + 2H_2O$, welcher bei 100° sich unter Bildung von reinem Platinchlorür zersetzt (Nilson l. c.).

Zirkonplatinchlorür $PtCl_2 + ZrOCl_2 + 8H_2O$, grosse, vierseitige Prismen oder fein büschelförmig gruppirte Nadeln (Nilson).

Thoriumplatinchlorür $3PtCl_2 + Th_2Cl_6 + 24H_2O$, rhomboëdrische, sehr zerfliessliche Kryst., welche bei 100° unter allmählichem Verlust von 6 Mol. H_2O schmelzen (Nilson).

Kaliumplatinchlorür $PtCl_2 + 2KCl$; MG. 413,84; 100 Thle. enthalten 46,95 Pt, 18,86 K und 34,19 Cl. Man rührt (Thomsen, J. pr. [2] **15.** 295) feuchtes Kaliumplatinchlorid mit H_2O zu einem Brei an und fügt in der Wärme feuchtes Kupferchlorür hinzu, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt; aus der fast schwarzen Lsg. setzt sich nach dem Fltriren und Erkalten das Doppelsalz in schönen, rothen Kryst. ab, welche mit Alk. gewaschen und umkryst. werden. — Die Lsg. des Kaliumplatinchlorids wird durch H_2S reduzirt, so dass nur die Hälfte des Pt ausgefällt wird (Böttcher, J. pr. **91.** 251). — Die salzsaure Lsg. des $PtCl_2$ wird mit KCl (Magnus) versetzt, oder mit K_2CO_3 (Lang, J. pr. **83.** 415) neutralisirt. Prachtvoll rubinrothe Prismen, SG. 3,3056 bei 20,3° und 3,2909 bei 21° (Nilson). Verbindungswärme nach Thomsen (J. pr. [2] **15.** 436) für Pt, Cl_2, 2KCl 45170 cal. Lösungswärme —12220 cal. Aus verd. Lsgn. scheidet sich in der Siedehitze durch KOH oder NaOH alles Pt als schwarzes Platinhydroxydul ab (Thomsen l. c.).

Natriumplatinchlorür $PtCl_2 + 2NaCl + 4H_2O$, kleine, dunkelrothe, rhombische Prismen mit schiefer Endfläche, an feuchter Luft etwas zerfliesslich, in H_2O sehr llösl. (Nilson l. c.).

Lithiumplatinchlorür $PtCl_2 + LiCl_2 + 6H_2O$, lange, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen von dunkelrother Farbe mit grünem Reflex.

Cäsiumplatinchlorür $PtCl_2 + 2CsCl_2$ und

Rubidiumplatinchlorür $PtCl_2 + RbCl_2$ sind in heissem H_2O sehr llösl., in kaltem schwerlösl., dem K-Salz sehr ähnlich (Böttger, J. pr. **91.** 251).

Ammoniumplatinchlorür $PtCl_2 + 2NH_4Cl$ (Nilson, Thomsen l. c., B. **1869.** 668; Grimm, A. **99.** 95), vierseitige, rhombische Prismen oder Tafeln, Bildungswärme für Pt,Cl_2,$2NH_4Cl$ 42550 cal., Lösungswärme —8480 cal. (Thomsen l. c.).

Calciumplatinchlorür $PtCl_2 + CaCl_2 + 8H_2O$, dünne, vierseitige Tafeln, an der Luft zerfliesslich, bei 100° unter Verlust von 5 Mol. H_2O schmelzbar (Nilson).

Strontiumplatinchlorür $PtCl_2 + SrCl_2 + 6H_2O$ schmilzt bei 100° unter Verlust von 4 Mol. H_2O.

Baryumplatinchlorür $PtCl_2 + BaCl_2 + 3H_2O$, dunkelrothe, vierseitige Prismen, llösl. in H_2O, wlösl. in 93%igem Weingeist, verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (Nilson l. c., Lang, J. pr. **86.** 126).

Berylliumplatinchlorür $PtCl_2 + BeCl_2 + 5H_2O$, schön rubinrothe, rhomboëderähnliche Kryst., an feuchter Luft zerfliesslich. Bei 100° entweicht mit dem H_2O auch HCl (Nilson).

Magnesiumplatinchlorür $PtCl_2 + MgCl_2 + 6H_2O$, rhombische Tafeln, sehr llösl., an der Luft ziemlich beständig, verliert bei 100° kein Krystallwasser (Nilson).

Zinkplatinchlorür $PtCl_2 + ZnCl_2 + 6H_2O$, dem vorigen ähnlich, zerfliesst jedoch an feuchter Luft und verliert bei 100° alles H_2O unter gleichzeitiger Zersetzung in $ZnPtCl_6$ und metallisches Pt.

Zinkammoniumplatinchlorür $PtCl_2 + ZnCl_2 . 4NH_3$, isomer mit dem von Buckton dargestellten Salze $ZnCl_2 + Pt(NH_3)_4Cl_2$ wird aus der ammoniakalischen Lsg. von $ZnCl_2$ durch Ammoniumplatinchlorür als ein kryst., in H_2O und HNO_3 nicht oder wlösl., in HCl llösl. Niederschlag erhalten (Thomsen, B. **1869**. 668).

Das **Cadmiumsalz** ist nicht in fester Form erhältlich (Nilson).

Cadmiumammoniumplatinchlorür $PtCl_2 + CdCl_2 . 4NH_3$ entsteht wie die Zn-Verbindung als orangegelb gefärbter kryst. Niederschlag, in H_2O und NH_3 unlösl., in HCl llösl. (Thomsen l. c.).

Bleiplatinchlorür $PtCl_2 + PbCl_2$, amorpher, hellrother Niederschlag (Nilson).

Thalliumplatinchlorür, kryst., fleischfarbiger Niederschlag, wlösl. in heissem H_2O.

Kupferplatinchlorür $PtCl_2 + CuCl_2 + 6H_2O$, olivenbraune oder fast schwarze, luftbeständige Tafeln, welche bei 100° 5 Mol. H_2O verlieren (Nilson).

Cuprammoniumplatinchlorür $PtCl_2 + CuCl_2 . 4NH_3$ (isomer mit $CuCl_2 + Pt[NH_3]_4Cl_2$) wird wie die Zn-Verbindung erhalten. Violett, in H_2O und NH_3 unlösl., llösl. in H_2SO_4, zersetzt sich erst über 120° unter Hinterlassung von metallischem Pt und $CuCl_2$ (Thomsen l. c., Millon und Commaille, C. r. **57**. 822; J. **1863**. 289).

Silberplatinchlorür $PtCl_2 + 2AgCl$ wird durch Fällung erhalten; fleischfarbiger oder hellrother Niederschlag, wird durch HCl vollständig zersetzt (Nilson l. c., Lang, J. pr. **86**. 126).

Argentammoniumplatinchlorür $PtCl_2 + 2AgCl + 4NH_3$ wird wie die Zn-Verbindung erhalten, hellrosafarbiger Niederschlag, der sich bereits bei 120° zersetzt (Thomsen).

Quecksilberplatinchlorür $PtCl_2 + 2HgCl$, dunkelbrauner, amorpher, bald schwarz werdender Niederschlag. Ueber das Verhalten von Platinchlorid zu HgCl und $HgNO_3$ vergl. auch Schwarzenbach (Vierteljahrsschrift pr. Pharm. **11**. 21; J. **1862**. 218) und Commaille (C. r. **63**. 553; Ch. C. **1867**. 125).

Yttriumplatinchlorür $3PtCl_2 + Y_2Cl_6 + 24H_2O$, dunkelroth, an der Luft zerfliesslich, verliert bei 100° 10 Mol. H_2O (Nilson).

Lanthanplatinchlorür $3PtCl_2 + La_2Cl_6 + 18H_2O$, dünne, vierseitige, zerfliessliche Kryst., verliert bei 100° 15 Mol. H_2O; ein anderes Salz mit 27 Mol. H_2O verliert bei 100° 16 Mol. H_2O (Nilson l. c.).

Cerplatinchlorür $4PtCl_2 + Ce_2Cl_6 + 18H_2O$ ist zerfliesslich und verliert bei 100° 15 Mol. H_2O (Nilson).

Didymplatinchlorür $3PtCl_2 + Di_2Cl_6 + 18H_2O$ und
$4PtCl_2 + Di_2Cl_6 + 21H_2O$, beide zerfliesslich (Cleve).

Erbiumplatinchlorür $2PtCl_2 + Er_2Cl_6 + 27H_2O$, dunkelrothe, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei 100° schmelzen und 17 Mol. H_2O verlieren.

$3PtCl_2 + Er_2Cl_6 + 24H_2O$, lange, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei 100° 11 Mol. H_2O verlieren (Nilson).

Aluminiumplatinchlorür $2PtCl_2 + Al_2Cl_6 + 21H_2O$, grosse, glänzende, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei 100° unter Verlust von 19 Mol. H_2O schmelzen (Nilson).

Manganplatinchlorür $PtCl_2 + MnCl_2 + 6H_2O$, ähnlich dem Mg-Salz, verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (Nilson).

Kobaltplatinchlorür $PtCl_2 + CoCl_2 + 6H_2O$, schön rothe, schiefe, vierseitige oder sechsseitige Tafeln, etwas zerfliesslich, verliert bei 100° 5 Mol. H_2O.

Nickelplatinchlorür $PtCl_2 + NiCl_2 + 6H_2O$, dem vorigen ähnlich, verliert bei 100° 3 Mol. H_2O (Nilson). Mit ammoniakalischer Nickel-lsg. erzeugt eine Lsg. von Ammoniumplatinchlorür einen goldgelben Niederschlag, der den in gleicher Weise entstehenden Zn-, Ag- und Cu-Verbindungen ähnlich ist (Thomsen l. c.).

Verbindungen von $PtCl_2$ mit CO (Schützenberger, C. r. **70.** 1134. 1287; A. Suppl. 8. 242; A. ch. [4] **15.** 100; [4] **21.** 350; J. pr. **107.** 126).

$PtCl_2.CO$. Durch Ueberleiten von trockenem Cl über Platinschwamm bei 240 bis 250° dargestelltes Platinchlorür absorbirt bei dieser T. CO und bildet ein bei mässiger T. flüchtiges, gelbes, kryst. Sublimat; ein ähnlicher Körper bildet sich, wenn Phosgengas auf Platinschwamm oder CO auf Platinchlorid einwirkt. Dieses Rohprodukt ist ein Gemenge der Verbindungen $2PtCl_2,3CO$ und $PtCl_2.2CO$; es verliert bei 250° im CO_2-Strom erh. CO und verwandelt sich in $PtCl_2.CO$. Goldgelbe, lange, bei 250° im CO_2-Strom ohne Zersetzung sublimirende Nadeln, welche bei 194° zu einer gelben, durchsichtigen Flüss. schmelzen. Lösl. in erwärmtem Kohlenstofftetrachlorid; aus der Lsg. scheidet es sich während des Erkaltens wieder in Nadeln ab. Zerfällt in der Glühhitze unter Zurücklassung von metallischem Pt und wird durch H_2O lebhaft zersetzt in Pt, CO_2 und HCl. Alk. liefert Chlorkohlensäureäther.

$PtCl_2 + 2CO$ kryst. aus der Lsg. des Rohproduktes in Kohlenstofftetrachlorid zuletzt heraus und wird am sichersten erhalten, wenn eine der anderen Verbindungen oder das ursprüngliche Rohprodukt im CO-Strom auf 150° erh. wird. Sublimirt in fast farblosen Nadeln, welche bei 142° zu einer gelben, durchsichtigen, in langen Nadeln erstarrenden Flüss. schmelzen. Sonst dem vorigen ähnlich. In einem Strome von trockenem Cl bildet sich bei 150° unter Entweichen von Phosgengas eine dunkelrothe Flüss., welche bei 120° zu einer durchscheinenden, amorphen Masse erstarrt und mit der vorigen Verbindung isomer oder polymer zu sein scheint.

$2PtCl_2 + 3CO$ kryst. aus der Lsg. des Rohprodukts in Kohlenstofftetrachlorid zuerst heraus; feine, gelbe Nadeln, welche bei 130° schmelzen und bei 250° unter Abspaltung von CO in die Verbindung $PtCl_2.CO$ übergehen. Die Lsgn. der Verbindungen $PtCl_2.CO$ und $PtCl_2.2CO$ in Chlorkohlenstoff absorbiren 2 Mol. NH_3; die entstehenden Verbindungen schmelzen in der Wärme ohne Zersetzung. Desgleichen absorbirt Kohlenoxydplatinchlorür, wenn es auf 95° erh. wird, Aethylen.

Verbindungen von $PtCl_2$ mit PCl_3 (Schützenberger, Bl. [2] **14.** 97; [2] **17.** 482; **18.** 101, 148; Ch. C. **1870.** 438, 456; **1872.** 419, 549, 709; vergl. auch Baudrimont, C. r. **53.** 637).

Platinphosphorchlorür $PtCl_2 + PCl_3$ entsteht, wenn ein Gemisch von 1 At. gut getrocknetem Platinschwamm und 1 Mol. PCl_5 (welches vorher in einem trockenen Luftstrom bei 110° von PCl_3 und PCl_3O gereinigt worden war) in einem langhalsigen Kolben im Sandbade während einer halben Stunde auf ungefähr 250° unter häufiger Be-

wegung des Kolbens erh. wird. Die Mischung erstarrt schnell während des Erkaltens zu einer kryst., strahlenförmigen, rothbraunen Masse und wird durch Schmelzen bei 200° im trockenen Luftstrom, wobei eine kleine Menge unangegriffenen metallischen Pt sich am Boden absetzt, oder durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt. Dieselbe Verbindung bildet sich durch direkte Vereinigung von $PtCl_2$ mit PCl_3 und Erhitzen auf 250°, bei welcher T. das überschüssige PCl_3 verdampft; ferner durch Einwirkung von PCl_3 auf die Verbindungen des $PtCl_2$ mit CO. Röthlichgelb, schwer flüchtig, sehr zerfliesslich, raucht nicht an der Luft. S. 170°. Langsam erh., zersetzt es sich zu $PtCl_2$ und PCl_3, bei schnellem Erhitzen in Pt und PCl_5. Lösl. in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Benzin und Toluol; aus der heiss ges. Lsg. in Benzin kryst. es während des Erkaltens in schön rothgelben Nadeln aus.

Platinchlorürphosphorige Säure $PtCl_2.P(OH)_3$, bildet sich neben HCl durch Lsg. der vorigen Verbindung in H_2O und kann durch Verdunsten im Vakuum über zwei Gefässen, von denen das eine konz. H_2SO_4, das andere Aetzkalk enthält, in fester Form erhalten werden. Prismatische, sehr zerfliessliche, orangegelbe Kryst. von saurem und metallischem Geschmack. Die Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen gelblichweissen Niederschlag, wahrscheinlich $PtCl_2.P(AgO)_2HO$, mit basischem Bleiacetat einen eben solchen von der Zusammensetzung $PtCl_2.P(PbO)_3.Pb_2O + 2H_2O$ (Pb = 104), mit normalem Bleiacetat das normale Bleisalz $P(PbO)_3.PtCl_2 + 4H_2O$ (Pb = 104). In ähnlicher Weise wie H_2O wirken Alk., Methylalkohol auf Platinphosphorchlorür ein und geben Ae., aus denen wieder Derivate von zum Theil komplizirter Zusammensetzung erhalten werden können.

Platindiphosphorchlorür $PtCl_2 + 2PCl_3$ entsteht, wenn die vorige Verbindung oder das durch Einwirkung von PCl_5 auf Platinschwamm sich bildende Produkt in der Wärme in einem Ueberschuss von PCl_3 gelöst werden. Die sich aus der hellgelben (vom ausgeschiedenen metallischen Pt durch Dissociation getrennten) Lsg. während des Erkaltens ausscheidenden Kryst. werden mit etwas Chloroform oder Benzin gewaschen und in einem trockenen Luftstrome bei 100° getrocknet. Zeisiggelbe Kryst., S. 160°, zersetzt sich bei höherer T., llösl. ohne Veränderung in PCl_3, CCl_4, Chloroform, Toluol, Benzol.

Platinchlorürdiphosphorige Säure $PtCl_2.P_2(HO)_6$. Man erhält dieselbe, wenn man das Chlorür in einer von einer Glocke überdeckten, in H_2O stehenden Schale Wasserdämpfen aussetzt und die zerflossene Masse im Vakuum über zwei Gefässen, von denen das eine Kalk, das andere H_2SO_4 enthält, unter Vermeidung jeder T.-Erhöhung verdunsten lässt, als hellgelbe, zerfliessliche, in H_2O lösl. Nadeln; ihre Lsg. zersetzt sich bei der geringsten T.-Erhöhung unter Verlust von 1 Mol. HCl und verwandelt sich in eine neue Säure von der Zusammensetzung $P_2O(HO)_5.PtCl$, welche krystallisirbar, beständiger und weniger zerfliesslich ist, und aus deren wässeriger Lsg. $AgNO_3$ hellgelbes $P_2O(HO)AgO_4.PtCl$ fällt. Letztere Säure verliert bei 150° H_2O und es bleibt zurück:

$P_2O_2(OH)_3.PtCl$, hellgelbes Pulver, aus dessen Lsg. $AgNO_3$ $P_2O_2(AgO)_3PtCl + P_2O_2(HO)(AgO)_2 + PtCl$ fällt. Alk. und Ae. wirken auf Platinchlorürdiphosphorchlorür analog dem H_2O ein, und bilden entsprechende Ae.

Diplatinphosphorchlorür $2PtCl_2 + PCl_3$ erhielt Colchin (C. r. **86.** 1402; J. **1878.** 315) durch Zusammenschmelzen von Platinphosphorchlorür mit PCl_3; auch diese Verbindung bildet mit Alk. einen Ae.

Durch Einwirkung von NH_3 auf alle diese Verbindungen entstehen ammoniakalische Derivate von eigenthümlicher und komplizirter Zusammensetzung (Quesneville, Mon. scient. [3] 6. 659; J. **1876.** 298; Colchin l. c.; Schützenberger l. c.).

Platinchlorid.

$PtCl_4 + 5H_2O$; MG. 425,58; 100 Thle. enthalten 45,66 Pt, 33,24 Cl, 21,1 H_2O.

Darstellung. Jörgensen (J. pr. [2] **16.** 345; vergl. auch Norton, J. pr. [2] **2.** 469) wäscht den Niederschlag, welcher durch Vermischen der Lsgn. von 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid und 2 Mol. $AgNO_3$ entsteht und die Zusammensetzug $PtCl_4 + 2AgCl$ besitzt, mit kaltem H_2O aus und erw. alsdann mit H_2O auf dem Wasserbade, wodurch Zersetzung in AgCl und sich lösendes $PtCl_4$ erfolgt; aus der zuerst auf dem Wasserbade, später über H_2SO_4 verdunstenden, rothgelben Lsg. kryst. das Salz heraus. Nach Engel (Bl. **50.** 100) bleibt neutrales $PtCl_4$ gelöst, wenn man zur Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids diejenige Menge $AgNO_3$ hinzufügt, welche zur Fällung der freien HCl nothwendig ist, oder die Lsg. mit der berechneten Menge Platinoxyd neutralisirt. H_2O-freies $PtCl_4$ bildet sich nach Pigeon (C. r. **108.** 1009), wenn Platinschwamm mit $SeCl_4$ im molekularen Verhältnisse gemischt und mit $AsCl_3$ im zugeschmolzenen Rohr erh. wird; $SeCl_4$ verflüchtigt sich bei 200°, während die Zersetzung des $PtCl_4$ in $PtCl_2$ und Cl_2 erst bei ca. 440° beginnt. Auch bildet sich nach Pigeon (C. r. **110.** 77) $PtCl_4$, wenn Wasserstoffplatinchlorid im Cl-Strom auf 360° erh. wird.

Eigenschaften. Schöne, grosse, nicht zerfliessliche, wie es scheint monokline (Quesneville, Mon. scient. [3] 6. 659) Kryst.; 4 Mol. H_2O lassen sich mit Leichtigkeit abspalten, das fünfte nur bei gleichzeitiger Cl-Entwickelung. Die Lsg. gibt mit NH_4Cl versetzt nur allmählich einen Niederschlag (Jörgensen l. c.). HCl verbindet sich mit $PtCl_4$ erst bei 50° unter theilweiser Verflüssigung und Bildung des Chlorhydrates (Engel l. c.). Bildungswärme für Pt (fest) + Cl_4 (Gas) = $PtCl_4$ (fest) 59,8 Cal. (Pigeon l. c.). $PtCl_4$ besitzt grosse Neigung, mit HCl und anderen Cl-Verbindungen (unter anderem auch mit den Chloriden der meisten organischen Basen) Doppelsalze zu bilden; desgleichen vereinigt es sich mit Alk. (Schützenberger, C. r. **70.** 1134; A. Suppl. Bd. 8. 235) und Schwefeläthyl (Blomstrand, J. pr. [2] **27.** 189) zu gut charakterisirten Verbindungen. Ueber die Verbindungen mit NH_3 siehe Platinbasen.

Wasserstoffplatinchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure (gewöhnlich Platinchlorid genannt).

$H_2PtCl_6 + 6H_2O$; MG. 516,18; 100 Thle. enthalten 37,63 Pt, 0,39 H, 41,11 Cl, 20,87 H_2O.

Darstellung. Man löst Pt in Königswasser und dampft die Lsg. im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz unter wiederholtem Zusatz von HCl ein. Die Verbindung scheidet sich alsdann während des Erkaltens in rothbraunen, strahligen Kryst. aus. H_2PtCl_6 bildet sich auch, wenn Ammoniumplatinchlorid durch Königswasser (Fr. Stolba, Ch. C. **1888**. 1024; Listy chemickè, Prag) oder in H_2O suspendirt, in der Wärme durch Cl (Pigeon, C. r. **110**. 77) zersetzt wird. Ueber den H_2O-Gehalt siehe Weber (P. A. **131**. 441), Jörgensen (J. pr. [2] **16**. 345), Topsoë (N. Arch. ph. nat. **35**. 58; J. **1868**. 273).

Eigenschaften. Zerfliesslich; SG. 2,431. Bildungswärme für $Pt + Cl_4 + 2HCl$ (gelöst) 84,6 Cal. (Thomsen), für $PtCl_4$ (fest) $+ 2HCl = PtCl_4, 2HCl$ (gelöst) (1 Aeq. = 5 l) 24,8 Cal. (Pigeon l. c.). Wird die wässerige Lsg. mit 2 Mol. NaOH neutralisirt, so beträgt die Wärmetönung nach Thomsen (J. pr. [2] **15**. 436) —27,2 Cal. Die HCl lässt sich ohne Zersetzung des $PtCl_4$ nicht entfernen (siehe jedoch $PtCl_4$). Ueber KOH im Vakuum verliert die Verbindung 4 Mol. H_2O (Pigeon l. c.). Ueber die Reaktionen der Lsg. siehe bei Platinoxyd. Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit des K- und NH_4-Salzes, sowie der Salze vieler organischer Basen. Man macht hiervon häufig Anwendung zur Abscheidung des K und NH_4 behufs deren quantitativer Bestimmung, und der organischen Basen behufs deren Reindarstellung.

Nitrosochloridplatinchlorid $PtCl_4 . 2NOCl . H_2O$ bildet sich stets neben Wasserstoffplatinchlorid, wenn Pt in Königswasser gelöst wird; man erhält es als gelben Niederschlag, wenn die Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids mit rauchender HNO_3 behandelt wird. Braungelbes, zerfliessliches Pulver, in H_2O lösl. unter Entwickelung von NO, wird sowohl durch KOH wie durch HCl leicht zersetzt (Weber, P. A. **131**. 441).

Nitrosokaliumplatinchlorid, wahrscheinlich $PtCl_2 . NO . 2KCl$, bildet sich neben Kaliumplatinchlorid, wenn eine konz. Lsg. von Kaliumplatonitrit mit überschüssiger HCl gelinde erw. wird; gelbkryst. Niederschlag (Vezès, C. r. **110**. 757).

Phosphorchlorürplatinchlorid $PtCl_4 + PCl_3$ (Schützenberger l. c.) bildet sich, wenn Cl auf Phosphorchlorürplatinchlorür einwirkt. Der von Baudrimont (C. r. **53**. 637; J. **1861**. 114) durch Einwirkung von PCl_5 auf Pt erhaltene Körper war wahrscheinlich ein Gemenge dieser Verbindung mit Phosphorplatinchlorür. Orangegelbes Pulver, stark rauchend, zerfliesslich, wird bei 200° in PCl_3 und $PtCl_4$ (?) zersetzt.

Zirkonoxyplatinchlorid $PtCl_4 + ZrOCl_2 + 12H_2O$, kleine, honiggelbe, rhombische Tafeln (Nilson, B. **1876**. 1056, 1142).

Zinnplatinchlorid $PtCl_4 + SnCl_4 + 12H_2O$, kleine, hellgelbe, dünne, tafelförmige Kryst. (Nilson l. c.).

Thoriumplatinchlorid $PtCl_4 + ThCl_4 + 12H_2O$, orangerothe, sehr zerfliessliche Tafeln (Cleve, Bl. [2] **21**. 118, 197, 247, 345).

Kaliumplatinchlorid $PtCl_4 + 2KCl = K_2PtCl_6$; MG. 484,58; 100 Thle. enthalten 16,11 K, 40,1 Pt, 43,79 Cl. Entsteht als gelber, kryst. Niederschlag, wenn die konz. Lsg. eines K-Salzes mit einer Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid vermischt wird. Schwer lösl. in kaltem H_2O (108 Thle. von 15°, 89,3 Thle. von 20°), leichter in heissem (19 bis 19,3 Thle. von 100°), fast unlösl. in absolutem Alk. (1 Thl. in 42600 Thln., Precht, Fr. **1879**. 509). SG. 3,344 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg **1878**; J. **1879**. 32), nach Bödecker 3,586. Lösungswärme nach Thomsen (J. pr. [2] **15**. 436) —13,76 Cal., Bildungswärme für $Pt,K_4,2KCl$ 89,5 Cal., für $PtCl_4$ (fest) + 2KCl (fest) = $PtCl_4, 2KCl$ (fest) nach Pigeon (l. c.) 29,7 Cal. Kryst. regulär, meist in Octaëdern. Durch Glühen wird es, jedoch schwierig, zersetzt in Pt, Cl und KCl; leichter geht die Zersetzung im H-Strome oder bei Gegenwart von organischen Substanzen (Oxalsäure) vor. Ueber Doppelverbindungen von $PtCl_4$ mit KBr oder $PtBr_4$ mit KCl vergl. Pitkin (Ch. N. **41**. 118).

Natriumplatinchlorid $PtCl_4 + 2NaCl + 6H_2O = Na_2PtCl_6 + 6H_2O$; MG. 560,28; 100 Thle. enthalten 34,68 Pt, 37,88 Cl, 8,21 Na, 19,23 H_2O. Hellrothe, durchsichtige, trikline Kryst., isomorph dem Bromid, in H_2O und Alk. lösl., nach Precht (l. c.) in absolutem Alk. leichter lösl. als in 95%igem, in Ae. unlösl. Lösungswärme des H_2O-freien Salzes 8,54 Cal., die des H_2O-haltigen —10,6 Cal. (Thomsen, J. pr. [2] **18**. 1), Bildungswärme für $Pt,Cl_4,2NaCl$ nach Thomsen ([2] **15**. 436) 73,7 Cal., nach Pigeon (C. r. **110**. 77) für $PtCl_4$ (fest) + 2NaCl (fest) = $PtCl_4, 2NaCl$ 13,9 Cal. SG. des H_2O-haltigen Salzes nach Topsoë (Ch. C. 4. 76) 2,5.

Lithiumplatinchlorid $PtCl_4 + 2LiCl + 6H_2O$, sechsgliederige, orangegelbe Kryst., welche an der Luft verwittern und matt werden (zerfliesslich, Gmelin-Kraut, **3**. 1174), llösl. in H_2O und Alk., nicht in Ae. lösl. Das H_2O entweicht bei 180°.

Rubidiumplatinchlorid $PtCl_4 + 2RbCl$, ähnlich dem Kaliumplatinchlorid, lösl. in 740 Thln. H_2O von 15° und in 157 Thln. von 100° (Crookes, Ch. N. **9**. 37), in 709 Thln. H_2O von 20° und in 158 Thln. von 100° (Bunsen).

Cäsiumplatinchlorid $PtCl_4 + 2CsCl$, dem K- und Rb-Salze ähnlich, lösl. in 1266 Thln. H_2O von 20° und in 158 Thln. von 100° (Bunsen); nach Crookes in 1308 Thln. von 15° und in 261 Thln. von 100°.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak $PtCl_4 + 2NH_4Cl$; MG. 442,54; 100 Thle. enthalten 6,33 N, 1,81 H, 43,91 Pt, 47,95 Cl; gelber, kryst. Niederschlag, den vorigen ähnlich, lösl. in 150 Thln. H_2O von 15° und in 80 Thln. von 100°, unlösl. in Alk., Ae. und Salmiaklsg. SG. 2,936 (Schröder l. c.), 3,065 (Topsoë l. c.). Zersetzt sich in der Glühhitze unter Zurücklassung von fein zertheiltem, metallischem Pt (Platinschwamm).

Calciumplatinchlorid $PtCl_4 + CaCl_2 + 9H_2O$ ($8H_2O$ Bonsdorff), hellgelbe, etwas zerfliessliche Kryst. (Topsoë, J. **1868**. 273 aus N. Arch. ph. nat. **35**. 58), leicht in absolutem Alk. lösl. (Precht l. c.).

Strontiumplatinchlorid $PtCl_4 + SrCl_2 + 8H_2O$, ähnlich dem vorigen (Bonsdorff, P. A. **17**. 250).

Baryumplatinchlorid $PtCl_4 + BaCl_2 + 4H_2O$, nach Topsoë monoklin, SG. 2,868, wird von absolutem Alk. in $BaCl_2$ und $PtCl_4$ (?) zerlegt (Bonsdorff l. c.; Topsoë, A. W. 69. 261; J. **1868**. 273; Precht l. c.).

Berylliumplatinchlorid $PtCl_4 + BeCl_2 + 8H_2O$, mehr oder weniger dunkelgelbe, viergliedrige, hygroskopische Kryst., in Alk. leicht, in Ae. unlösl.; verliert bei 100° 4 Mol. H_2O und zersetzt sich bei 150° (Welkow, B. **1873**. 1288, Thomsen, B. **1870**. 827; **1874**. 75).

Magnesium- (SG. 2,437), **Zink-**, **Cadmium-** (SG. 2,882), **Kupfer-** (SG. 2,734), **Mangan-** (SG. 2,692), **Eisen-** (SG. 2,714), **Kobalt-**, **Nickel-** (SG. 2,789) **-platinchlorid** krystallisiren mit $6H_2O$, sechsgliedrig, unter einander isomorph, sowie mit den analogen Pd- und Sn-Salzen; gelb, sehr llösl. Das Cd-Salz wird bei 100° H_2O-frei. Das Mg-Salz und Mn-Salz kryst. unter 20° mit 12 Mol. H_2O gleichfalls sechsgliedrig. SG. des Mg-Salzes 2,06, des Mn-Salzes 2,112 (Topsoë l. c.; Bonsdorff l. c.).

Bleiplatinchlorid $PtCl_4 + PbCl_2 + 3H_2O$ (Topsoë l. c.) $+ 4H_2O$ (Birnbaum, J. **1867**. 319) wird aus der Lsg. von $PbCl_2$ in konz., möglichst neutraler Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erhalten. Hellgelbe (Topsoë l. c.), orangerothe (Birnbaum l. c.), würfelförmige Kryst., welche über H_2SO_4 verwittern und in H_2O und Alk. llösl. sind (Birnbaum l. c.). SG. 3,681; wird durch heisses H_2O unter Abscheidung von $PbCl_2$ zersetzt (Topsoë l. c.).

Thalliumplatinchlorid $PtCl_4 + TlCl_2$, gelber Niederschlag, in H_2O sehr wlösl., 1 Thl. in 15585 Thln. H_2O von 15° und in 1948 Thln. von 100° (Crookes l. c.).

Silberplatinchlorid $PtCl_4 + 2AgCl$ wird aus einer Lsg. von 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid durch eine Lsg. von 2 Mol. $AgNO_3$ gefällt. Wird durch kaltes H_2O zerlegt in AgCl und sich lösendes $PtCl_4$ (Jörgensen l. c.).

Silberplatinoxychlorid $PtCl_2O + 2AgCl + H_2O$ bildet sich in der Wärme oder bei Anwendung von 4 Mol. $AgNO_3$; gelbes, nach dem Trocknen chamoisgefärbtes Pulver (Jörgensen l. c.).

$\mathbf{PtCl_4 + 2AgCl + 2NH_3}$ fällt aus einer mit viel NH_3 versetzten Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid durch ammoniakalische Ag-Lsg., in H_2O unlösl., verliert bei 100° das H_2O und wird durch KOH schon in der Kälte unter Verlust von NH_3 zersetzt (Birnbaum, J. **1867**. 319).

Quecksilber(chlorid)platinchlorid bildet sich, wenn HgCl auf Wasserstoffplatinchlorid einwirkt, unter Ausscheidung von metallischem Hg, konnte jedoch nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten werden (Birnbaum l. c.).

Yttriumplatinchlorid $5PtCl_4 + 2Y_2Cl_6 + 52H_2O$ ($51H_2O$, Nilson, B. **1876**. 1056, 1142), grosse, gut ausgebildete, tief orangegelbe Kryst., welche über H_2SO_4 18 Mol. H_2O verlieren (Cleve, Bl. [2] **21**. 197, 247, 345).

Lanthanplatinchlorid $2PtCl_4 + La_2Cl_6 + 27H_2O$ (nach Marignac $4\overset{II}{La}Cl_2, 3PtCl_4 + 36H_2O$), grosse, quadratische, orangefarbige Tafeln, sehr lösl., verlieren über H_2SO_4 10 Mol. und bei 100 bis 110° 18 Mol. H_2O (Cleve, B. **1878**. 910; Marignac l. c.).

$\mathbf{3PtCl_4 + \overset{II}{La_2}Cl_6 + 24H_2O}$ wurde von Frerichs und Schmidt (A. **191**. 331) beschrieben.

Cerplatinchlorid $2PtCl_4 + Ce_2Cl_6 + 26$ (27 Cleve l. c.) H_2O (Jolin, Bl. [2] **21**. 534; nach Marignac l. c. $3PtCl_4 + 4\overset{II}{Ce}Cl_2 + 36H_2O$), grosse, tetragonale, orangefarbige, in H_2O und Alk. sehr lösl. Tafeln, welche an feuchter Luft zerfliessen und bei **110**° 18 Mol. H_2O verlieren.

$3\mathbf{PtCl_4} + 2\mathbf{Ce_2Cl_6} + 24\mathbf{H_2O}$ ist von Holzmann (J. pr. **84**. 80) beschrieben.

Didymplatinchlorid $2PtCl_4 + Di_2Cl_6 + 21H_2O$ (Cleve l. c.), $3PtCl_4 + 4\overset{II}{Di}Cl_2 + 36H_2O$ (Marignac), orangeroth, in feuchter Luft zerfliesslich, in H_2O sehr llösl., isomorph mit Ce- und La-Salz, verliert über H_2SO_4 3 Mol. H_2O.

$3\mathbf{PtCl_4} + \mathbf{Di_2Cl_6} + 24\mathbf{H_2O}$, schön dunkelorangefarbige Tafeln (Frerichs und Schmidt l. c.).

Erbiumplatinchlorid $2PtCl_4 + Er_2Cl_6 + 21H_2O$, grosse, tafelförmige, äusserst zerfliessliche Kryst., verliert über H_2SO_4 7 Mol. H_2O (Cleve l. c.).

Aluminiumplatinchlorid $2PtCl_4 + Al_2Cl_6 + 30H_2O$, orangegelbe, zerfliessliche, grosse (trikline, Schrauf) Kryst., in H_2O und Alk. lösl., in Ae. unlösl., schmilzt bei 52°, verliert bei 120° 24 Mol. H_2O (Welkow, B. **1874**. 308; vergl. auch Salm-Horstmar, P. A. 99. 638).

Indiumplatinchlorid $5PtCl_4 + In_2Cl_6 + 36H_2O$, honiggelbe, schiefe, vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche, welche an der Luft schnell zerfliessen und bei 100° 18 Mol. H_2O verlieren (Nilson, B. **1876**. 1056, 1142).

Ferroplatinchlorid siehe oben.

Ferriplatinchlorid $2PtCl_4 + Fe_2Cl_6 + 21H_2O$, grosse, tafelförmige, äusserst zerfliessliche Kryst., verliert über H_2SO_4 7 Mol. H_2O (Nilson l. c.).

Chromplatinchlorid $2PtCl_4 + Cr_2Cl_6 + 21H_2O$, grüne, vierseitige, zerfliessliche Prismen, verliert bei 100° 10 Mol. H_2O (Nilson l. c.).

Vanadinoxyplatinchlorid $PtCl_4 . VOCl_2 + 10{,}5H_2O$, dunkelgrüne Krystallmasse, aus deren Lsg. bei überschüssigem Wasserstoffplatinchlorid, prachtvoll grüne, tafelförmige Kryst. sich ausscheiden (Brauner, M. 3. 58; J. **1882**. 351).

Platin und Brom.

Platinbromür $PtBr_2$; MG. 335,82; 100 Thle. enthalten 54,91 Pt, 45,09 Br. Man erh. Wasserstoffplatinbromid auf 200° und laugt mit heissem H_2O aus (Topsoë, N. Arch. ph. nat. **35**. 58; **45**. 223; J. **1868**. 273). Grünbraunes Pulver, in H_2O unlösl., ziemlich llösl. in HBr und KBr; zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 200°.

Kaliumplatinbromür $PtBr_2 + 2KBr$; MG. 591,4 bildet sich nach Thomsen (J. pr. [2] **15**. 295), wenn 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. NaBr durch eine sehr geringe Menge H_2O kochend zersetzt werden, so dass der grösste Theil des NaCl sich abscheidet; aus der abgesaugten, erkaltenden Lsg. kryst. das Doppelsalz heraus; grosse, fast schwarze, rhombische Octaëder oder braunrothe, sehr llösl. Nadeln. Bildungswärme nach Thomsen (J. pr. [2] **15**. 436) für Pt, Br_2, 2KBr 32,3 Cal.; die Lösungswärme —10,6 Cal.

Platinbromid.

$PtBr_4$; MG. 513,34; 100 Thle. enthalten 37,85 Pt, 62,15 Br.

Darstellung. Wasserstoffplatinbromid wird auf 180 bis 200° erh., bis keine Dämpfe von HBr mehr bemerkbar sind; die Lsg. des Rückstandes in kochendem H_2O wird eingedampft und der Rückstand wieder auf 180° erh.; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist der Rückstand rein (Halberstadt, B. **1884**. 2962; V. Meyer und H. Zublin, B. **1880**. 404).

Eigenschaften. Dunkelbraunes, nicht hygroskopisches Pulver, schwer in H_2O (100 g der ges. Lsg. enthalten bei 20° 0,41 g $PtBr_4$), leichter in absolutem Alk. und Ae. lösl., ebenso in HBr. Die alkoholische und ätherische Lsg. scheiden in der Wärme Platinmohr aus. $AgNO_3$ gibt einen braunen Niederschlag. $PtBr_4$ bildet mit HBr und anderen Br-Verbindungen Doppelverbindungen, welche nach Topsoë (l. c.) sämmtlich isomorph sind mit den entsprechenden Doppelsalzen des $PtCl_4$ und $SnCl_4$, sowie mit den Doppelbromiden des Sn, Ti, Zr und Si. Sie werden sämmtlich erhalten durch Vereinigung der Komponenten oder durch Auflösen von Oxyden resp. Carbonaten in der Lsg. des Wasserstoffplatinbromids.

Wasserstoffplatinbromid $PtBr_4 + 2HBr = H_2PtBr_6 + 9H_2O$; MG. 846,5. Man erh. Platinschwamm mit etwas Br und HBr (Sied. 126°) im zugeschmolzenen Rohr auf 180° (Halberstadt l. c.); oder man löst Platinschwamm in einem Gemisch von HNO_3 und HBr, letztere im Ueberschuss, und verdunstet die Lsg. über Aetzkalk (Gmelin-Kraut, III. 1081; Topsoë l. c.). Die Kryst. werden am besten mit CS_2 auf einem Asbestfiltrum ausgewaschen (Halberstadt l. c.). Karmoisinrothe, durchsichtige, etwas zerfliessliche Prismen, lösl. in H_2O, Alk., Ae., Chloroform und Essigsäure, schmilzt bei 100° unter theilweiser Zersetzung (Topsoë l. c.).

Nitrosoplatinbromid $PtBr_4 + 2NOBr$ wird erhalten, wenn Platinschwamm mit HBr und überschüssiger HNO_3 erh. wird; dunkelbraunes, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver, an der Luft zerfliesslich; wird durch H_2O zersetzt unter Entwickelung rother Dämpfe (Topsoë l. c.).

Kaliumplatinbromid $PtBr_4 + 2KBr = K_2PtBr_6$; MG. 750,92 (auch durch Abdampfen von H_2PtCl_6 mit überschüssigem KBr zu erhalten) (Pitkin, Ch. N. **41**. 118). Schön rothe Octaëder (Gmelin-Kraut III. 1163) SG. 4,541 (Topsoë l. c.). 1 Thl. löst sich bei 20° in 48,5 Thln. H_2O (Halberstadt l. c.), bei 100° in 10 Thln. siedendem H_2O (Pitkin l. c.). Lösungswärme nach Thomsen 12,2 Cal. Bildungswärme für Pt, Br_4, 2KBr = 59,3 (Thomsen l. c.). Doppelverbindungen von K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6 sind von Pitkin (l. c.) beschrieben.

Natriumplatinbromid $PtBr_4 + 2NaBr = Na_2PtBr_6 + 6H_2O$; MG. 826,62 wird erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit wässeriger HBr bis zur Verflüchtigung der HCl erh. und alsdann mit 2 Mol. NaBr versetzt. Unregelmässig ausgebildete, meist tafelförmig entwickelte Prismen (Thomsen, J. pr. [2] **15**. 295). SG. 3,323

(Topsoë l. c.). Lösungswärme des H_2O-freien Doppelsalzes Na_2PtBr_6 nach Thomsen (J. pr. [2] **15.** 436) 9,99 Cal., die des H_2O-haltigen Salzes —8,55 Cal. Bildungswärme von Pt, Br_4, 2NaBr fand derselbe 46,79 Cal.

Ammoniumplatinbromid $PtBr_4 + 2NH_4Cl$; MG. 708,88; glänzende Octaëder, SG. 4,2 (Topsoë l. c.). 100 Thle. der bei 20° ges. Lsg. enthalten 0,59 Thle. des Salzes (Halberstadt l. c.).

Calciumplatinbromid $PtBr_4 + CaBr_2 + 12H_2O$,
Strontiumplatinbromid $PtBr_4 + SrBr_2 + 10H_2O$ (SG. 2,923) und
Baryumplatinbromid $PtBr_4 + BaBr_2 + 10H_2O$ (SG. 3,713, Topsoë l. c.) bilden karmoisinrothe, blätterige, etwas zerfliessliche Kryst.

Die Doppelsalze des **Mg** (SG. 2,802), **Mn** (SG. 2,759), **Zn** (SG. 2,877) und **Co** (SG. 2,762) kryst. mit 12 Mol. H_2O in rhomboëdrischen Formen, isomorph den entsprechend zusammengesetzten Chloriden, sind zerfliesslich und sehr llösl.

Nickelplatinbromid $PtBr_4 + NiBr_2 + 6H_2O$ kryst. gleichfalls rhomboëdrisch (SG. 3,715, Topsoë l. c.).

Bleiplatinbromid, glänzende, rothbraune Körner, SG. 6,025, in wenig H_2O llösl.; wird durch viel H_2O unter Abscheidung von $PbBr_2$ zersetzt (Topsoë l. c.).

Kupferplatinbromid $PtBr_4 + CuBr_2 + 8H_2O$, grosse, tafelförmige, scheinbar rhombische, zerfliessliche Kryst. (Topsoë l. c.).

Platin und Jod.

Platinjodür PtJ_2; MG. 447,38; 100 Thle. enthalten 43,43 Pt, 56,57 J; bildet sich nach Lasseigne (jedoch nicht rein, Topsoë, N. Arch. ph. nat. **38.** 207; Ch. C. **1870.** 683), wenn $PtCl_2$ mit einer etwas konz. Lsg. von KJ gekocht wird. Schwarzes, schweres Pulver, unveränderlich an der Luft, unlösl. in H_2O und Alk., in geringer Menge lösl. in HJ. Bei 300 bis 350° wird es zu metallischem Pt reduzirt. KHO und NaHO fällen Platinhydroxydul. PtJ_2 bildet mit Nitriten eine grosse Reihe gut charakterisirter Doppelsalze, Platojodonitrite S. 811.

Platinjodid PtJ_4; MG. 700,74; 100 Thle. enthalten 27,74 Pt, 72,26 J, aus Platinschwamm und J im zugeschmolzenen Rohr bei nicht zu hoher T. oder aus HJ und PtO_2 (Clementi, Cimenti [2] **192**; J. **1855.** 420); aus Wasserstoffplatinchlorid mit HJ in der Kälte (Topsoë l. c.). In der Hitze, oder durch KJ wird ein Gemenge oder eine Verbindung von PtJ_2 und PtJ_4 gefällt (Clementi, Topsoë l. c.). Feines, schwarzes Pulver, welches bei 130° J verliert, unlösl. in H_2O, lösl. in HJ und in Lsgn. von Jodmetallen. Ueber Doppelverbindungen von $PtCl_4$ mit PtJ_4 siehe Mather (Am. **27.** 257); Kämmerer (A. **148.** 329).

Verbindungen mit anderen Jodiden werden durch Vereinigung der Komponenten erhalten oder wenn man die Lsgn. der J-Metalle mit Wasserstoffplatinchlorid zusammenkryst. lässt (Topsoë l. c.). Sie sind meist braun mit Metallglanz und ihre Lsgn. zersetzen sich im Licht oder in der Wärme unter Ausscheidung von PtJ_4.

Wasserstoffplatinjodid $PtJ_4 + 2HJ = H_2PtJ_6 + 9H_2O$, grosse, monokline Kryst., welche durch H_2O zersetzt werden, bei 100° H_2O und HJ unter Zurücklassung von PtJ_4 verlieren.

Kaliumplatinjodid $PtJ_4 + 2KJ = K_2PtJ_6$, SG. 5,031.

Natriumplatinjodid $PtJ_4 + 2NaJ = Na_2PtJ_6 + 6H_2O$, monoklin, SG. 3,707.

Ammoniumplatinjodid $PtJ_4 + 2NH_4J = (NH_4)_2PtJ_6$, regulär, SG. 4,61.

Calciumplatinjodid $PtJ_4 + CaJ_2 = CaPtJ_6 + 12H_2O$, hexagonal, SG. 3,048.

Baryumplatinjodid etwas zerfliesslich.

Die Doppelsalze des **Mg** (SG. 3,458); **Mn** (SG. 3,604); **Fe** (SG. 3,455); **Ni** (SG. 3,549); **Co** (SG. 3,618); **Zn** (SG. 3,689) kryst. mit 9 Mol. H_2O hexagonal.

Das **Ni**-Salz kryst. bei höherer T. mit 6 Mol. H_2O und hat alsdann das SG. 3,976.

Platin und Fluor.

Platinfluorür $PtFl_2$. Man bringt ein Bündel Platindrähte in eine dicke Platinröhre oder in eine Röhre von Flussspath, erh. auf Dunkelrothglut und leitet Fl hindurch. Dunkelrothe, geschmolzene Masse oder kleine gelbliche Kryst., sehr hygroskopisch; zersetzt sich bei Hellrothglut in Fl und Pt, welch letzteres kryst. zurückbleibt, mit etwas H_2O bildet es eine röthliche Lsg., welche sich jedoch bald unter Abscheidung von Platinhydroxyd zersetzt (Moisson C. r. **109**. 807).

Platinfluorid $PtFl_4$ (?) nur wenig bekannt. Man setzt zu einer vollkommen neutralen Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid so lange tropfenweise Fluorkalium, als ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid entsteht, filtr., dampft ab, behandelt den Rückstand mit Alk., vermischt die alkoholische Lsg. mit H_2O und dampft wieder ab. Gelbe, amorphe Masse, in H_2O llösl., färbt sich bei 60° dunkelbraun und ist dann nicht mehr vollständig lösl. Die Doppelverbindungen mit KFl, NaFl und NH_4Fl sind gleichfalls amorph, wenig charakteristisch und werden durch H_2O zersetzt (Berzelius).

Platinsiliciumfluorid soll durch Auflösen von PtO_2 in Kieselflusssäure und Verdunsten der Lsg. als gummiartiger Rückstand erhalten werden.

Platin und Schwefel.

Platinsulfür.

PtS; MG. 226,28; 100 Thle. enthalten 85,87 Pt, 14,13 S.

Man zersetzt $PtCl_2$ durch ein Sulfhydrat (Berzelius) oder erh. ein inniges Gemenge von Platinsalmiak und S in einer Retorte, bis NH_4Cl und überschüssiger S ausgetrieben sind. In Kryst. erhielten Deville und Debray (C. r. **89**. 587) PtS bei Rothglut aus 1 Thl. Pt, 10 Thln. Schwefelkies und 1 Thl. Borax. PtS, auf trockenem Wege dargestellt, ist von metallischgrauem Aussehen, auf nassem Wege ein schwarzes Pulver, sehr beständig, auch Säuren gegenüber, erglüht in einem H-Strom schon bei 19° unter Bildung von Platinschwamm und H_2S. Nach Böttger wirkt es auf Alk. oxydirend, ähnlich wie Platinmohr, nur schwächer.

Kaliumplatinsulfür K_2PtS_2 bildet sich, gemengt mit Pt, wenn Kaliumplatinsulfoplatinat (s. u.) im H-Strom geglüht wird, gibt mit verd. HCl bei Zutritt der Luft PtS_2; siehe auch Kaliumplatinsulfostannat.

Platinsulfid.

PtS_2; MG. 258,26; 100 Thle. enthalten 75,23 Pt, 24,77 S.

Aus einer Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid fällt H_2S allmählich PtS_2; dasselbe bildet sich, wenn eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid tropfenweise in die Lsg. eines Sulfhydrats eingegossen wird. Am sichersten erhält man reines PtS_2 nach Geitner (A. **129**. 358), wenn die durch SO_2 entfärbte Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erh. wird. Nach dem Trocknen bei Luftabschluss braun bis schwarz oder stahlgrau. Bei Luftzutritt getrocknet, oxydirt es sich unter Bildung beträchtlicher Mengen von H_2SO_4. Bei Luftabschluss geglüht, verwandelt es sich in PtS; bei Luftzutritt geglüht, verbrennt es wie Zunder und hinterlässt metallisches Pt. PtS_2 wird von Säuren, ausser HNO_3 und Königswasser, nicht angegriffen; löst sich schwierig in Lsgn. der Schwefelalkalien und wird aus diesen durch HCl wieder gefällt. Die Lsg. wird nach Riban (C. r. **85**. 283) erleichtert, wenn gleichzeitig Sn, Sb und As vorhanden sind.

Platinsulfürsulfid $Pt_2S_3 = PtS + PtS_2$. Wird Kaliumplatinsulfoplatinat (s. u.) mit verd. HCl behandelt, so entsteht (Schneider, P. A. **138**. 604; **148**. 633; **149**. 381) $H_2Pt_4S_6$, welches sich durch die Einwirkung der Luft in das Platinsesquisulfid $Pt_2S_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ umwandelt. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung bildet sich, wenn Dinatriumplatinsulfoplatinat (s. u.) mit dem Ueberschusse einer verd. Lsg. von Natriumplatinchlorid behandelt wird. Stahlgraues Pulver, SG. 5,52, verliert das H_2O bei 120°, verbrennt, an der Luft erh., wie Zunder, wird durch Erhitzen im H-Strom reduzirt, widersteht den Mineralsäuren, selbst Königswasser wirkt nur träge ein.

$Pt_5S_6 = 4PtS + PtS_2$ erhielt Schneider (l. c.) durch Zusammenschmelzen von Platinsalmiak mit 1,5 Thln. S und 1,5 Thln. Na_2CO_3. Kleine, dunkelstahlgraue, lebhaft metallglänzende Prismen, welche in trockenem Zustande unveränderlich sind, feucht jedoch, besonders in der Wärme, sich leicht oxydiren. Hinterlässt, bei Luftabschluss geglüht, PtS, an der Luft geglüht, schwammförmiges Pt, ist gegen Säuren sehr beständig, wird leicht und vollständig durch schmelzenden KNO_3 zersetzt. H reduzirt es erst in der Hitze (Unterschied vom PtS).

Platinoxysulfid $PtOS + \frac{1}{2}$ bis $1 H_2O$ (E. v. Meyer, J. pr. [2] **15**. 1) bildet sich, wenn PtS_2 der Luft ausgesetzt wird, neben H_2SO_4 und SO_2. Schweres, schwarzes Pulver, wirkt stark oxydirend. H, CO, H_2S und SO_2 werden schon in der Kälte, zum Theil unter starker Wärmeentwickelung verbrannt; desgleichen werden Eisenoxydulsalze, Alk., Methylalkohol, Toluol oxydirt, während $KMnO_4$ reduzirt wird. NH_3 wird unter starker Wärmeentwickelung vollständig absorbirt. Das H_2O lässt sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung entfernen.

Verbindungen der Platinsulfide mit andern Sulfiden, Schneider (P. A. **136**. 105; **138**. 604; **139**. 661; **148**. 633; **149**. 381).

Kaliumplatinsulfoplatinat $K_2Pt_4S_6 = K_2S + 3PtS + PtS_2$. 1 bis 2 Thle. Platinschwamm werden mit 6 Thln. K_2CO_3 und 6 Thln. S zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird alsdann mit H_2O behandelt. Kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete, luftbeständige, sechsseitige, blaugraue Tafeln, mit lebhaftem Metallglanz. SG. bei 15° 6,44. Verbrennt, an der Luft erh., wie Zunder; gibt mit verd. HCl $H_2Pt_4S_6$, welches an der Luft in Pt_2S_3 übergeht.

Natriumplatinsulfoplatinat $Na_2Pt_4S_6 = Na_2S + 3PtS + PtS_2$ bildet sich neben der folgenden Verbindung, wenn 1 Thl. Platinschwamm, 2 Thle. Na_2CO_3 und 2 Thle. S zusammengeschmolzen werden und die geschmolzene Masse mit H_2O ausgelaugt wird. SG. 6,27 bei 15°.

Dinatriumplatinsulfoplatinat $Na_4Pt_3S_6 = 2Na_2S + 2PtS + PtS_2$ bildet sich, wenn ein inniges Gemenge von 1 Thl. Platinschwamm, 6 Thln. Na_2CO_3 und 6 Thln. S zusammengeschmolzen und die Masse mit kaltem H_2O behandelt wird. Kupferrothe, dünne Prismen, an der Luft leicht zersetzbar. HCl scheidet eine H-Verbindung aus, welche an der Luft zu PtS_2 oxydirt wird. Das Na lässt sich durch Behandlung mit Metallsalzen gegen andere Metalle austauschen; es sind so dargestellt worden die Ag-, Tl-, Cu-, Pb- und Hg-Verbindung (letztere als Doppelverbindung mit 2 Mol. $HgCl_2$). Durch Behandlung mit einer verd. Lsg. von Natriumplatinchlorid wird sämmtliches Na durch Pt ersetzt und es entsteht die Verbindung $Pt.Pt_3S_6 = Pt_2S_3$.

Platinsulfostannat Pt_3SnS_6 siehe Kaliumplatinsulfostannat.

Tetraplatinsulfostannat $Pt_4SnS_6 = 4PtS + SnS_2$ bildet sich, wenn der Niederschlag, welchen NH_3 in dem Gemische der Lsgn. von Wasserstoffplatinchlorid (1 Thl. Pt in 100 Thln. H_2O) und $SnCl_2$ hervorbringt, mit 1,5 Thln. Na_2CO_3 und etwa 2 Thln. S zusammengeschmolzen wird; schwarzgraues, sehr beständiges (auch gegen Säuren) Krystallpulver.

Kaliumplatinsulfostannat $K_2Pt_3SnS_6 = K_2S + 3PtS + SnS_2$ wird erhalten, wenn 2 Thle. Platinschwamm, 1 Thl. SnS_2, 3 Thle. K_2CO_3 und 3 Thle. S zusammengeschmolzen werden und die Masse mit H_2O ausgelaugt wird; dunkelcochenillerothes Pulver, mikroskopische, lebhaft glänzende, sechsseitige Tafeln, bildet mit HCl $H_2Pt_3SnS_6$, welches an der Luft schnell in Pt_3SnS_6 übergeht. Durch Glühen im H-Strom bildet sich K_2PtS_2 neben Pt und Sn.

Natriumplatinsulfostannat $Na_2Pt_3SnS_6 = Na_2S + 3PtS + SnS_2$ wird erhalten, wenn ein inniges Gemenge von 1 Thl. Platinschwamm, 0,5 Thl. SnS_2, 3 Thln. K_2CO_3, 0,166 Thl. Na_2CO_3 und 3 Thln. S zusammengeschmolzen wird; der vorigen Verbindung sehr ähnlich.

Platosulfite. SO_2 macht aus den Verbindungen des Pt mit Cl HCl frei, während umgekehrt die Platosulfite erst durch längeres Kochen mit HCl unter Abscheidung von SO_2 zersetzt werden. Die hierher gehörigen Verbindungen, in welchen meist das Pt durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachzuweisen ist, sind besonders von Litton und Schnedermann (A. **42.** 316), Lang (J. pr. **83.** 415), Birnbaum (A. **139.** 164; **152.** 137; **159.** 116) und Schottländer (A. **140.** 200) untersucht worden.

Kaliumplatosulfit $PtSO_3 + 3K_2SO_3 = \begin{matrix} K-SO_2-O \\ K-SO_2-O \end{matrix} > Pt + 2K_2SO_3 + 1{,}5H_2O$ ($2H_2O$ Birnbaum). Man erh. eine Lsg. von Kaliumplatochlorür mit saurem Kaliumsulfit, wobei sie farblos wird (Lang l. c.) oder man

leitet durch eine Lsg. von Kaliumsulfit, in welcher Platinhydroxyd suspendirt ist, SO_2 bis zur Entfärbung, neutralisirt mit K_2CO_3 und dampft ein (Birnbaum). Schwach strohgelbe, mikroskopische, sechsseitige Prismen (Lang) oder farblose, sternförmig gruppirte Nadeln (Birnbaum), schwer in kaltem, leichter in heissem H_2O lösl. Die Lsg. wird durch HCl erst in der Wärme langsam und unter Entwickelung von SO_2 zersetzt. KOH, K_2CO_3, Ammoniumkarbonat und H_2S geben keinen Niederschlag, Schwefelammonium erst in der Siedehitze und nach Hinzufügung von HCl. Durch eine Lsg. von Na_2CO_3 fällt, wie durch andere Na-Salze, das schwerer lösl. Na-Salz nieder. $BaCl_2$ gibt einen Niederschlag, welcher sämmtliches Pt enthält. Ueber ein saures Salz, welches Lang nicht erhalten konnte, siehe Claus (Petersb. Akad. Bull. 6. 287; J. **1847/48**, 453; A. **107**. 137).

Platosulfit-Kaliumchlorid $PtSO_3 + 3KCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{K-SO-O}{Cl}{>}Pt + 2KCl$. K_2PtCl_6 löst sich in konz. H_2SO_3 (in geringem Ueberschuss) auf dem Wasserbade zu einer gelben Flüss., aus welcher über H_2SO_4 Kryst. von saurem Kaliumsulfat anschiessen. Die Mutterlauge gibt nach Zusatz von KCl schön orangegelbe Kryst., dem entsprechenden NH_4-Salz ähnlich; H_2O-frei, zerfliesslich (Birnbaum).

Natriumplatosulfit $PtSO_3 + 3Na_2SO_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{Na-SO_2-O}{Na-SO_2-O}{>}Pt + 2Na_2SO_3$. Man fällt schwefligsaures Platinoxydul (Lsg. von PtO in H_2SO_3) oder das K-Doppelsalz mit Na_2CO_3 oder leitet durch eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid SO_2 bis zur Sättigung und neutralisirt mit Na_2CO_3 (Lang, Birnbaum, Litton und Schnedermann). Nach Cleve (K. Sv. Vet. Acad. Handl. **10**. 43; Gmelin-Kraut III. 1170) bildet es sich auch, wenn Platosemidiamminchlorid mit Na_2SO_3 gekocht wird. Weisses, amorphes Pulver oder mikroskopisch kleine verfilzte Nadeln. Das neben H_2SO_4 getrocknete Salz enthält 14 Mol. H_2O (nach Lang nur 3), wovon bei 100° 11 Mol., die übrigen bei 200° entweichen. Wenig in kaltem, etwas mehr in heissem H_2O lösl.; unlösl. in NaCl-Lsg. und Alk. Aus der neutral reagirenden Lsg. fällt NaCl weisse Flocken. Gegen KOH, NaOH, H_2S, NH_4HS verhält sich die Lsg. wie die des K-Salzes. Säuren lösen es unter Entwickelung von SO_2; nach Lang wirkt selbst ziemlich konz. HCl erst in der Siedehitze ein. Aus der Lsg. in HCl wird durch NH_3 Magnus' grünes Salz gefällt. $BaCl_2$ gibt einen Niederschlag, welcher sämmtliches Pt enthält.

$PtSO_3 + Na_2SO_3$ $= \genfrac{}{}{0pt}{}{Na-SO_2-O}{Na-SO_2-O}{>}Pt$ wird erhalten, wenn die vorige Verbindung in möglichst wenig verd. H_2SO_4 oder HCl gelöst und die Lsg. verdunstet wird. Gelbliches Pulver, ziemlich leicht in H_2O lösl. Die Lsg. wird durch NaCl nicht gefällt, verhält sich sonst wie die Lsg. des vorigen Salzes (Litton und Schnedermann, Birnbaum).

Ammoniumplatosulfit $PtSO_3 + 3(NH_4)_2SO_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_4-SO_2-O}{NH_4-SO_2-O}{>}Pt + 2(NH_4)_2SO_3$. Eine mässig verd. Lsg. von Ammoniumplatinchlorür wird mit neutralem Ammoniumsulfit versetzt; der sich bildende Niederschlag wird von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem H_2O gewaschen und neben Pottasche getrocknet. Weiss kryst., etwas in kaltem, leicht

in heissem H_2O lösl., die Eigenschaften entsprechen dem K-Salze (Lang l. c.). Dasselbe Salz mit 3 Mol. H_2O erhält man, wenn man Platinhydroxyd in einer Lsg. von Ammoniumsulfit vertheilt, SO_2 einleitet und die farblos gewordene Lsg. mit NH_3 neutralisirt und eindampft; sternförmige Gruppen von kleinen Nadeln, in H_2O lösl. Die neutral reagirende Lsg. wird nicht durch Na-Salze gefällt; Alk. erzeugt einen in kaltem H_2O schwer wieder lösl. Niederschlag.

$\mathbf{PtSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O} = \begin{matrix} NH_4—SO_2—O \\ NH_4—SO_2—O \end{matrix}\!>\! Pt$ fällt auf Zusatz von Alk. nieder, wenn die Lsg. des vorigen Salzes mit HCl versetzt und mit NH_3 neutralisirt wird (Birnbaum l. c.). Man erhält es auch nach Liebig (P. A. **17**. 108), wenn die durch SO_2 entfärbte Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit NH_3 neutralisirt und mit Alk. vermischt wird. Durch Waschen mit Alk. wird es gereinigt. Weiss, kryst.

Salzsaures Chlorammoniumplatosulfit $PtSO_3 + 2NH_4Cl + HCl = \begin{matrix} H—SO_2—O \\ Cl \end{matrix}\!>\! Pt + 2NH_4Cl$. Man löst Platinsalmiak oder Ammoniumplatinchlorür in einem möglichst geringen Ueberschuss von warmer, konz. SO_2 und lässt nach Zusatz von etwas SO_2 neben H_2SO_4 und CaO verdunsten (Birnbaum, Schottländer l. c.). Lange, orangegelbe Nadeln, welche über 100° roth werden und dann sich unter Abscheidung von metallischem Pt zersetzen. Die gelbe, wässerige Lsg. reagirt stark sauer, wird beim Erwärmen mit HCl roth und liefert dann nach dem Verdunsten Ammoniumplatinchlorür. Der H ist durch K oder Na ersetzbar (Birnbaum l. c.).

Ammoniumplatosulfitammoniumchlorid $PtSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 2NH_4Cl = \begin{matrix} NH_4—SO_2—O \\ NH_4—SO_2—O \end{matrix}\!>\! Pt + 2NH_4Cl$ entsteht, wenn die vorige Verbindung mit saurem Ammoniumsulfit vermischt wird. Farblose, lebhaft glänzende, sehr zerfliessliche Prismen, welche über 100° leicht NH_3 und SO_2 verlieren.

$\mathbf{PtSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + NH_4Cl + 3HO_2} = \begin{matrix} NH_4—SO_2—O \\ NH_4—SO_2—O \end{matrix}\!>\! Pt + NH_4Cl + 3H_2O$ entsteht, wenn Ammoniumplatinchlorür in eine konz. Lsg. von neutralem Ammoniumsulfit eingetragen und die farblose Flüss. neben H_2SO_4 verdunstet wird; schwachgelbe, wie es scheint, zwei- und eingliedrige Kryst. mit eigenthümlich gekrümmten Flächen; luftbeständig, verwittert neben H_2SO_4 und verliert das H_2O zwischen 100 und 110° (Birnbaum l. c.).

Kaliumplatosulfitchlorammonium $PtSO_3 + KCl + 2NH_4Cl = \begin{matrix} K—SO_2—O \\ Cl \end{matrix}\!>\! Pt + 2NH_4Cl$. Man neutralisirt die saure Verbindung $\begin{matrix} HSO_3 \\ Cl \end{matrix}\!>\! Pt + 2NH_4Cl$ mit K_2CO_3 und verdunstet neben H_2SO_4; es bleibt eine kryst., faserige Masse, welche zwischen Papier gepresst und aus H_2O umkryst. wird. Orangegelbe, schöne zweigliederige Kryst., sehr zerfliesslich (Birnbaum l. c.).

Kaliumammoniumplatosulfitkaliumchlorid $PtSO_3 + KCl + (K,NH_4)_2SO_3 + 3H_2O = \begin{matrix} K—SO_2—O \\ NH_4—SO_2—O \end{matrix}\!>\! Pt + KCl$. Die farblose Lsg. von

Ammoniumplatinchlorür in saurem Ammoniumsulfit liefert vorsichtig verdunstet, farblose, schöne Kryst., deren Lsg. mit K_2CO_3 neutralisirt und neben H_2SO_4 verdunstet wird. Farblose, lebhaft glänzende Prismen, sehr zerfliesslich; das H_2O entweicht bei 100° (Birnbaum).

Natriumplatosulfitchlorammonium $PtSO_3 + NaCl + 2NH_4Cl + H_2O = {}^{Na-SO_2-O}_{\quad\quad\quad Cl}{>}Pt + 2NH_4Cl + H_2O$. Man neutralisirt die saure Verbindung ${}^{HSO_3}_{Cl}{>}Pt + 2NH_4Cl$ mit Na_2CO_3 und dampft ohne jede Erwärmung zur Syrupdicke ein; der sich ausscheidende Krystallbrei wird zwischen Filtrirpapier gepresst und aus H_2O umkryst. Feine, glänzende, orangefarbige, zerfliessliche Nadeln, welche bei 100° das H_2O verlieren (Birnbaum l. c.).

Platosulfitchlorbaryumchlorammonium $3PtSO_3 + 2BaCl_2 + 6NH_4Cl + 3H_2O$. Man neutralisirt die saure Verbindung ${}^{HSO_3}_{Cl}{>}Pt + 2NH_4Cl$ mit Aetzbaryt und lässt nach Lsg. des zuerst entstehenden Niederschlags langsam verdunsten. Rothgelbe Krystallblättchen in Warzen, bei 100° H_2O-frei (Birnbaum, A. **159**. 116). Ueber die **Ca**- und **Mg**-Verbindungen ebendaselbst.

Silberplatosulfit $PtSO_3 + 3Ag_2SO_3 = {}^{Ag-SO_2-O}_{Ag-SO_2-O}{>}Pt + 2Ag_2SO_3$ wird aus dem K-Salz durch $AgNO_3$ gefällt; farblos, llösl. in NH_3 (Lang l. c.).

Unterschwefligsaures Platinoxydulnatron $3Na_2S_2O_3 + PtS_2O_3 + 10H_2O$. Man löst zerriebene Kryst. von Ammoniumplatinchlorür in einer konz. wässerigen Lsg. von unterschwefligsaurem Natron und vermischt mit dem zwei- bis dreifachen Vol. Alk. Es fällt ein schweres gelbes, bald zur schwefelgelben Krystallmasse erstarrendes Oel nieder, welches durch wiederholtes Lösen in wenig H_2O und nicht ganz vollständiges Fällen mit Alk. gereinigt, mit absolutem Alk. gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet wird. Gelbliche Krystallmasse, sehr llösl. in H_2O; durch HCl fällt aus der Lsg. in der Kälte langsam, in der Hitze sogleich Schwefelplatin unter Entwickelung von SO_2. NaOH und H_2S geben keinen Niederschlag (Schottländer, A. **140**. 200).

Platinsulfit ist nicht in fester Form erhältlich, wohl aber in Verbindung mit schwefligsauren Alkalien.

Kaliumplatinsulfit $PtSO_4 + K_2SO_3 + H_2O$. Man leitet in H_2O, in welchem Platinhydroxyd suspendirt ist, SO_2 unter Vermeidung eines Ueberschusses, und vermischt die filtr., tiefdunkelrothbraune Lsg., welche nur schwach nach SO_2 riechen darf, mit einer Lsg. von Kaliumsulfit und schliesslich mit K_2CO_3 bis zur alkalischen Reaktion. Rothbrauner, kryst. Niederschlag, in H_2O etwas lösl. Aus der Lsg. scheidet sich das Salz bei langsamem Verdunsten pulverförmig ab; der grössere Theil wird aber reduzirt und kryst. zuletzt als Platinoxyduldoppelsalz. In KOH ist das Salz mit brauner Farbe lösl.; die Lsg. kann ohne Veränderung zum Sieden erh. werden; durch HCl wird sie zersetzt unter Bildung von Kaliumsulfat und Kaliumplatinchlorür. Die Lsg. des Salzes wird durch H_2S reduzirt, aber nur auf Zusatz von HCl wird Schwefelplatin gefällt. $BaCl_2$ gibt einen gelben, in Säuren lösl. Niederschlag, welcher alles Pt enthält.

Natriumplatinsulfit $PtSO_4 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$ wird dargestellt wie das K-Salz; körnig kryst., von etwas hellerer Farbe als das K-Salz, sonst diesem ähnlich.

Das llösl. **Ammoniumsalz** zersetzt sich, wenn die Lsg. verdunstet wird, zu Platinoxydulsalz.

Prost (Bl. [2] 46. 156) beschreibt folgende, meist unlösl. Salze: $PtSO_4(OH)_2 + 4Pt(HO)_4 + 3H_2O$; $Pt_8SO_4.O_{13} + 16H_2O$; ferner die Doppelsalze: $2(NH_4)_2SO_4 + Pt_3(SO_4)_3 + 25H_2O$; $Pt_3Rb_6(SO_4)_4 + 17H_2O$; $3K_2SO_4.Pt_5(SO_4)_2O_{10} + 34H_2O$; $5K_2SO_4.Pt_9(SO_4)O_{26}(?) + 34H_2O$.

Platin und Stickstoff.

Platonitrite. Platinonitrit bildet mit vielen anderen Nitriten Doppelsalze (Platonitrite), welche von Lang (J. pr. 83. 415) entdeckt und von Nilson (B. 1876. 1722) näher untersucht sind. In ihnen sind die wesentlichsten Eigenschaften des Pt und der salpetrigen Säure verdeckt. Nach Blomstrand (Chemie der Jetztzeit 352; J. pr. [2] 3. 186) haben sie die Konstitution $\frac{K—O—NO—NO—O}{K—O—NO—NO—O}>Pt$.

Platinonitrit, Wasserstoffplatonitrit, Platotetranitrosylsäure $H_2(NO_2)_4Pt = PtO + 2N_2O_3 + H_2O$. Man versetzt Platobaryumnitrit mit der zum Ausfällen des Baryts berechneten Menge verd. H_2SO_4 und verdunstet im Vakuum. Mikroskopische, rothe Prismen, welche sich in H_2O mit schwach gelber Farbe, in Alk. farblos lösen (Lang l. c.). Nilson (B. 1877. 934) hat eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung in fester Form nicht erhalten, sondern gefunden, dass die in der Lsg. befindliche Säure sich unter Ausscheidung von salpetriger Säure zersetzt und nach vorsichtigem Abdampfen $H_4(NO_2)_8Pt_3O + 2H_2O = (PtO)_3(N_2O_3)_4 + 4H_2O$ hinterlässt.

Kaliumplatonitrit $K_2(NO_2)_4Pt$; MG. 456,08; 100 Thle. enthalten 42,6 Pt, 17,12 K, 12,29 N und 27,99 O; setzt sich allmählich aus dem Gemische der Lsgn. von Kaliumnitrit und Kaliumplatinchlorür, welches sich in der Hitze schnell entfärbt, in farblosen, monoklinischen (Topsoë, Zeitschr. für Kryst. 4. 269) Kryst. ab. Lösl. in 27 Thln. H_2O von 15^0, leichter in warmem. Die Lsg. reagirt neutral; KOH und NH_3 fällen weisse, kryst. Niederschläge, K_2CO_3, H_2S und $NH_4.HS$, desgleichen Cu- und Co-Salze üben keine Wirkung aus. H_2SO_4 und HCl färben die Lsg. dunkelgrün, erst in der Wärme entweichen rothe Dämpfe. Aus der wässerigen Lsg. kryst. das Salz mit 2 Mol. H_2O in farblosen, rhombischen, an der Luft zerfliesslichen Nadeln; KCl scheidet aus der Lsg. das H_2O-freie Salz aus (Lang l. c.; Nilson l. c.).

Kaliumplatonitritchlorid und -bromid $\frac{KO.(NO_2)_2O}{KO.(NO_2)_2O}>PtCl_2$ und $\frac{KO.(NO_2)_2O}{KO.(NO_2)_2O}>PtBr_2$ (Blomstrand, J. pr. [2] 3. 207). Kaliumplatonitrit nimmt mit Leichtigkeit 2 At. Cl oder Br auf. Beide Salze sind ziemlich schwer lösl. und kryst. sehr leicht. aus warmer, ges. Lsg. in deutlich ausgebildeten, kurzen, gelben Prismen.

Natriumplatonitrit $Na_2(NO_2)_4Pt$ wird wie das K-Salz aus den entsprechenden Na-Verbindungen dargestellt. Schwachgelbe, octaëdrische Kryst. (Lang l. c.); rhombische oder monokline (Topsoë l. c.) Prismen (Nilson l. c.).

Lithiumplatonitrit $Li_2(NO_2)_4Pt + 3H_2O$, schöne, glänzende Prismen des rhombischen (Topsoë l. c.) Systems, etwas zerfliesslich; verliert das H_2O bei 100° (Nilson l. c.).

Rubidiumplatonitrit $Rb_2(NO_2)_4Pt$, H_2O-frei oder mit 2 Mol. H_2O, wie das K-Salz, beide monoklin (Topsoë; Nilson).

Cäsiumplatonitrit $Cs_2(NO_2)_4Pt$, nur H_2O-frei, kleine, glänzende, farblose, monokline (Topsoë l. c.) Prismen (Nilson).

Ammoniumplatonitrit $(NH_4)_2(NO_2)_4Pt + 2H_2O$ wird durch Zersetzung des Silberplatonitrits mit NH_4Cl und Verdunstung des Filtr. im Vakuum erhalten; blassgelbe, luftbeständige Prismen (rhombisch, Topsoë); verliert das H_2O im Vakuum über H_2SO_4 und wird, gelinde über der Flamme erh., unter Explosion und Feuererscheinung zersetzt. Die Lsg. beginnt bei 60 bis 70° sich zu zersetzen (Lang, Nilson), nimmt mit Leichtigkeit 2 At. Cl oder Br auf (Blomstrand l. c.).

Calciumplatonitrit $Ca(NO_2)_4Pt + 5H_3O$, gelbliche, dünne, vierseitige Prismen, llösl., verwittert an trockener Luft und verliert bei 100° das H_2O (Nilson l. c.).

Strontiumplatonitrit $Sr(NO_2)_4Pt + 3H_2O$, schwach gelbliche Krusten oder fettglänzende Tafeln (monoklin, Topsoë l. c.), leicht in warmem, schwerer in kaltem H_2O lösl.; verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (Nilson).

Baryumplatonitrit $Ba(NO_2)_4Pt + 3H_2O$ wird durch Zersetzung des Ag-Salzes mit $BaCl_2$ und Verdunsten des Filtr. in gelinder Wärme erhalten, kryst. sehr leicht in kleinen, octaëdrischen (Lang) oder tafelförmigen (monoklin, Topsoë) Kryst. (Nilson). In kaltem H_2O ziemlich schwer, in heissem llösl. Bei 100° entweicht alles H_2O (Lang).

Basisches Berylliumplatonitrit $Be(NO_2)_4Pt + PtO + 9H_2O$ scheidet sich aus der zur Syrupskonsistenz eingedampften Lsg., sowie im Vakuum in lebhaft rothen, prismatischen Kryst. aus. In H_2O schwerlösl., die Lsg. ist gelb. Bei 100° entweichen 6 Mol. H_2O (Nilson).

Magnesiumplatonitrit $Mg(NO_2)_4Pt + 5H_2O$, glanzlose Prismen des monoklinen Systems, leicht in H_2O lösl., an der Luft und bei 100° beständig (Nilson).

Zinkplatonitrit $Zn(NO_2)_4Pt + 8H_2O$, sehr kleine, farblose oder schwach gelbliche Kryst. des triklinen (Topsoë l. c.) Systems, welche sich bei 100° zersetzen (Nilson).

Cadmiumplatonitrit $Cd(NO_2)_4Pt + 3H_2O$, grosse, glänzende, schwachgelbe Prismen des monoklinen Systems (Topsoë l. c.), luftbeständig; verliert das H_2O bei 100° (Nilson).

Bleiplatonitrit $Pb(No_2)_4Pt + 3H_2O$, schöne, hellgelbe Prismen (monoklin, Topsoë), luftbeständig, schwerlösl., verliert bei 100° das H_2O (Nilson).

Thalliumplatonitrit $Tl_2(NO_2)_4Pt$, kleine, diamantglänzende Prismen (monoklin, Topsoë). Sehr schwerlösl., luftbeständig (Nilson).

Kupferplatonitrit $Cu(NO_2)_4Pt + 3H_2O$, sehr kleine, lebhaft grüne Nadeln, llösl., wird bei 100° zersetzt.

Basisches Kupferplatonitrit $3Cu(NO_2)_4Pt + CuO + 18H_2O$, goldgelbe, feine Nadeln, wird durch H_2O und bei 100° zersetzt (Nilson).

Silberplatonitrit $Ag_2(NO_2)_4Pt$ kryst. aus dem Gemische der Lsgn. des K-Salzes und Silbernitrats und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem H_2O (unter Hinzufügung von Silbernitrat, Nilson) gereinigt. Feine, fast farblose Nadeln des monoklinen (Topsoë l. c.) Systems, sehr schwerlösl., schwärzt sich am Lichte und zersetzt sich in der Hitze ohne Feuererscheinung und Detonation (Lang, Nilson).

Basisches Silberplatonitrit $Ag_2(NO_2)_4Pt + PtO$ erhält man als Nebenprodukt beim Umkrystallisiren des vorigen in geringer Menge; kryst., grün, unlösl. (Nilson).

Basisches Mercuroplatonitrit $Hg_2(NO_2)_4Pt + Hg_2O + H_2O$, weisser oder gelblichweisser Niederschlag, unter dem Mikroskop kryst., in H_2O fast unlösl.; verliert bei 60° das H_2O (Lang, Nilson).

Yttriumplatonitrit $Y_2(NO_2)_{12}Pt_3 + 9H_2O$, kleine, citronengelbe, schiefe, vierseitige Prismen, beständig an der Luft, verlieren bei 100° 3 Mol. H_2O. Aus der Mutterlauge kryst. ein anderes Salz mit 21 Mol. H_2O, von denen bei 100° 18 Mol. H_2O entweichen.

Erbiumplatonitrit kryst. wie das Y-Salz mit 9 und 21 Mol. H_2O.

Cer-, Lanthan-, Didymplatonitrit $Ce_2(La_2, Di_2)(NO_2)_{12}Pt_3 + 18H_2O$, kleine, gelbliche, kubische oder rhomboëdrische Kryst., zerfliesslich, verliert bei 100° 15 Mol. H_2O.

Aluminiumplatonitrit $Al_2(NO_2)_{12}Pt_3 + 14H_2O$, durch doppelte Zersetzung von Aluminiumsulfat und Baryumplatonitrit erhalten, kryst. im Vakuum in grossen, etwas gelblichen, wie es scheint kubischen Kryst. wird bei 100° zersetzt. Verdampft man die Lsg. im Wasserbade, so scheidet sich

Basisches Aluminiumplatonitrit $Al_3O_3 . 4N_2O_3 . 4PtO + 11H_2O$ aus. Orangerothe, kleine Nadeln, schwer in kaltem, leicht in warmem H_2O und Alk. lösl. Die Lsg. ist orangegelb.

Basisches Indiumplatonitrit $In_2O_3, 4N_2O_3, 4PtO + 11H_2O$, dem Al-Salze ähnlich, verliert bei 100° 7 Mol. H_2O (Nilson).

Manganplatonitrit $Mn(NO_2)_4Pt + 9H_2O$, grosse, schönrothe Prismen (triklin, Topsoë l. c.), an der Luft beständig, wird bei 100° zersetzt.

Ferroplatonitrit ist nicht darstellbar.

Basisches Ferriplatonitrit $Fe_2(NO_2)_{12}Pt_3 + 3PtO + 30H_2O$ ist lebhaft roth, kryst., in kaltem H_2O schwer, in warmem llösl. Verliert bei 100° 24 Mol. H_2O.

Kobaltplatonitrit $Co(NO_2)_4Pt + 8H_2O$, grosse, rothe Tafeln, isomorph mit dem Mn-Salz, luftbeständig, leicht lösl., zersetzt sich theilweise bei 100°.

Nickelplatonitrit $Ni(NO_2)_4Pt + 8H_2O$, grosse, grüne Tafeln, isomorph mit dem Mn-Salz; zersetzt sich bei 100°.

Basisches Chromplatonitrit $Cr_2O_3 . 4N_2O_3 . 4PtO + 25H_2O$ gleicht dem Berylliumsalze; rothe Kryst., welche eine violette Lsg. geben und bei 100° 18 Mol. H_2O verlieren.

Platojodonitrite (Nilson, B. **1877**. 930; **1878**. 879) werden erhalten, wenn die Lsg. eines Platonitrits mit alkoholischer J-Lsg. auf 30 bis 40° erw. wird; nach stürmischer Gasentwickelung wird die dunkle

Lsg. heller, zuletzt schön bernsteingelb und beim Verdunsten setzen sich grosse, hellgelbe Kryst. ab. So lassen sich leicht das K- und Ba-Salz darstellen, aus denen die übrigen durch Doppelzersetzungen erhalten werden. Das Pt wird in ihnen durch H_2S oder $NH_4.HS$ nicht gefällt; $AgNO_3$ fällt nicht AgJ, sondern Silberplatojodonitrit. Nilson schreibt ihnen die Konstitution $\left.\begin{array}{l}\overset{I}{R}-O-\overset{III}{N}O=\overset{III}{J}\\ \overset{I}{R}-O-\overset{III}{N}O=\overset{III}{J}\end{array}\right> Pt$ zu. Ueber die Krystallform derselben vergl. Groth (Zeitschr. f. Kryst. 4. 492).

Kaliumplatojodonitrit $K_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$, grosse, glänzende, röthlichgelbe, tetragonale Kryst., in H_2O und Alk. lösl., verliert bei 100° das Krystallwasser.

Natriumplatojodonitrit $Na_2(NO_2)_2J_2Pt + 4H_2O$ grosse trikline Säulen, verliert das H_2O bei 100°.

Lithiumplatojodonitrit $Li_2(NO_2)_2J_2Pt + 6H_2O$ kryst. schwierig in langen, glänzenden Prismen, etwas zerfliesslich, verliert bei 100° 5 Mol. H_2O unter Schwarzfärbung.

Rubidiumplatojodonitrit $Rb_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$, grosse, glänzende, luftbeständige trikline Tafeln, verliert das H_2O bei 100°.

Cäsiumplatojodonitrit $Cs_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$, kleine, luftbeständige Säulen, monoklin, in H_2O ziemlich schwer lösl., verliert das H_2O bei 100°.

Ammoniumplatojodonitrit $(NH_4)_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$ kryst., wenn die Lsg. im Vakuum abgedampft wird; grosse, glänzende Tafeln, an der Luft beständig, zerfällt bei 70° langsam, bei 100° schnell in H_2O, N und PtJ_2. Lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung umkryst.

Calciumplatojodonitrit $Ca(NO_2)_2J_2Pt + 6H_2O$, lange, glänzende, gelbrothe, monokline Prismen, beständig, verliert bei 100° 5 Mol. H_2O.

Strontiumplatojodonitrit $Sr(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$ grosse, glänzende, monokline Säulen oder Tafeln; verliert bei 100° 6 Mol. H_2O.

Baryumplatojodonitrit $Ba(NO_2)_2J_2Pt + 4H_2O$, schöne, diamantglänzende, bernsteingelbe, monokline Säulen, sehr llösl. in H_2O, an der Luft unveränderlich.

Berylliumplatojodonitrit $Be(NO_2)_2J_2Pt + 6H_2O$ kleine, vierseitige Tafeln, an der Luft zerfliesslich, zersetzt sich theilweise bei 100°.

Magnesiumplatojodonitrit $Mg(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$ grosse, dünne, glänzende Tafeln des monoklinen Systems, beständig, verliert bei 100° das H_2O unter theilweiser Zersetzung.

Zinkplatojodonitrit $Zn(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$ kryst. aus sehr konz. Lsg. in kleinen, dünnen, vierseitigen, luftbeständigen Prismen, wird bei 100° völlig zersetzt.

Cadmiumplatojodonitrit $Cd(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$, kleine, lebhaft glänzende, gelbe Kryst. (spitze Rhomboëder?), an der Luft und bei 100° vollkommen beständig.

Bleiplatojodonitrit wird als basische Verbindung $Pb(NO_2)_2J_2Pt + Pb(HO)_2$ aus dem Baryumsalz mit Bleinitrat erhalten.

Thalliumplatojodonitrit $Tl_2(NO_2)_2J_2Pt$, schwerer, gelber, kryst. Niederschlag, in H_2O unlösl.

Silberplatojodonitrit $Ag_2(NO_2)_2J_2Pt$, citronengelber, amorpher Niederschlag, sehr beständig, wird durch Waschen oder Trocknen roth.

Basisches Mercuroplatojodonitrit $Hg_2(NO_2)_2J_2Pt + Hg_2O + 9H_2O$, unlösl., dunkelbrauner, undeutlich kryst. Niederschlag.

Yttriumplatojodonitrit $Y_2(NO_2)_6J_6Pt_3 + 27H_2O$, gelblichgrüne Krystallmasse, äusserst zerfliesslich; wird bei 100° völlig zersetzt.

Erbium- und **Cerplatojodonitrit**, dem vorigen ähnlich, aber mit nur 18 Mol. H_2O; ebenso

Lanthan- und **Didymplatojodonitrit** mit 24 Mol. H_2O.

Aluminiumplatojodonitrit $Al_2(NO_2)_6J_6Pt_3 + 27H_2O$ schiesst aus der höchst konz. Lsg. in kleinen, gelben Nadeln an, dem Be-Salze sehr ähnlich.

Manganplatojodonitrit $Mn(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$, lange, dünne, schmutzig gelbe Prismen, luftbeständig, zersetzt sich theilweise bei 100°.

Ferroplatojodonitrit $Fe(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$, kleine, grünlichgelbe, vierseitige Säulen, zersetzt sich bei 100°.

Ferriplatojodonitrit $Fe_2(NO_2)_6J_6Pt_3 + 6H_2O$, äusserst feine, gelblichgrüne Nadeln, zersetzt sich bei 100°.

Kobaltplatojodonitrit $Co(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$, dünne, schmutziggelbe, vierseitige Prismen, luftbeständig, zersetzt sich theilweise bei 100°.

Nickelplatojodonitrit $Ni(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$ schön grün, sonst ähnlich dem Co-Salz.

Platinbasen.

Die Pt-Salze gehen mit NH_3 zahlreiche Verbindungen ein, welche als Salze eigenthümlicher Platinbasen betrachtet werden müssen. Um die Kenntniss derselben haben sich besonders verdient gemacht: Reiset (C. r. **11**. 711; **18**. 1100; A. ch. [3] **11**. 417), Peyrone (A. **51**. 1; **55**. 205; **61**. 178; Cimento **2**. 387; J. **1855**. 420), Magnus (P. A. **14**. 242), Gros (A. **27**. 241), Raewsky (A. ch. [3] **22**. 278; A. **68**. 216), Grimm (Handwörterb. I. Aufl. **6**. 548; A. **99**. 67), Claus (J. pr. [2] 2; **63**. 99); in neuerer Zeit: Odling (Ch. N. **21**. 269, 289; B. **1870**. 682), Cleve (Kgl. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **10**. Nr. 93; im Auszuge: Bl. [2] **17**. 482; **7**. 12; J. **1867**. 321; B. **1871**. 70, 673), Blomstrand (Acta soc. scient. Upsaliensis 1866; Chemie der Jetztzeit; B. **1871**. 40, 639, 673; **1873**. 1469), Jörgensen (J. pr. [2] **16**. 345; **33**. 489). Selbstverständlich sind in dieser Uebersicht nur einzelne der Autoren, welche auf dem grossen Gebiete besonders bahnbrechend waren, erwähnt; die übrigen Mitarbeiter werden an den geeigneten Stellen citirt werden. Während man früher nach dem Vorgange von Hofmann (A. **79**. 39), Weltzien (A. **97**. 19), Kolbe (J. pr. [2] **2**. 217), Grimm (l. c.) diese Verbindungen auffasste als Salze von Basen, welche sich vom Ammoniumoxyd durch Substitution des H durch Pt, PtO oder $PtCl_2$ ableiten, welcher Ansicht bereits Claus (l. c.) entgegentrat, ist es erst Blomstrand (l. c.) gelungen, die sämmtlichen, hierhergehörenden, zahlreichen Verbindungen, namentlich auch die häufigen Fälle von Isomerie, von gemeinsamen, einfachen und natürlichen Gesichtspunkten aus zu erklären. Die Salze der Platinbasen erscheinen demnach als Platinoxydul- resp. als Platinoxyd-Verbindungen, in welchen zwischen Pt und der elektronegativen Gruppe $[Cl, (NO_3)_2, SO_4$ u. a.] zwei oder mehrere Mol. NH_3 (welches als zwei-

werthig $\begin{matrix} | & H \\ N & \equiv H \\ | & H \end{matrix}$ betrachtet wird, eingeschaltet werden. Wir werden der Blomstrand'schen Auffassung, welche am besten den zahlreichen, interessanten Fällen von Isomerie Rechnung trägt, folgen und unterscheiden dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse entsprechend, folgende Gruppen:

a) der Oxydulreihe angehörend:

1. Platosemiammine $Pt<\begin{matrix}NH_3-R\\R\end{matrix}$ $(R = HO, Cl, Br, J, NO_3$ etc.)
2. Platosammine $Pt<\begin{matrix}NH_3-R\\NH_3-R\end{matrix}$
3. Platodiammine $Pt<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\NH_3-NH_3-R\end{matrix}$
4. Platosemidiammine $Pt<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\R\end{matrix}$
5. Platomonodiammine $Pt<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\NH_3-R\end{matrix}$

b) der Platinoxydreihe angehörend:

6. Platinosemiammine $R_2>Pt<\begin{matrix}NH_3-R\\R\end{matrix}$
7. Platinammine $R_2>Pt<\begin{matrix}NH_3-R\\NH_3-R\end{matrix}$
8. Platindiammine $R_2>Pt<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\NH_3-NH_3-R\end{matrix}$
9. Platinsemidiammine $R_2>Pt<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\R\end{matrix}$
10. Platinmonodiammine $R_2>Pt<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\NH_3-R\end{matrix}$

c) Verbindungen, welche zwei oder mehrere Platinatome enthalten:

11. Diplatodiammine $\overset{II}{Pt_2}<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\NH_3-NH_3-R\end{matrix}$
12. Diplatosindiammine $R_2>\overset{IV}{Pt_2}<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R\\NH_3-NH_3-R\end{matrix}$
13. Diplatindiammine $R_2>\overset{VI}{Pt_2}\begin{matrix}/NH_3-NH_3-R\\<NH_3-NH_3-R\\<NH_3-NH_3-R\\\backslash NH_3-NH_3-R\end{matrix}$
14. Tetra- und Octoplatinammine $R_2>Pt_4\equiv(NH_3)_8R_8$ und $R_2>Pt_8.(NH_3)_{16}.J_{16}$

Die Gruppen 2 und 4, sowie 7 und 9 sind isomer; andererseits entstehen durch Doppelverbindungen Isomerien in so grosser Zahl und Mannigfaltigkeit, wie auf keinem Gebiete der anorganischen Chemie. Die Schreibweise Ammine rührt von Blomstrand her, zum Unterschiede von den organischen Aminen.

Platosemiammine.

Platosemiamminhydroxyd $PtNH_3(HO)_2$, die Basis der Platosemiammine, ist nicht in freiem Zustande dargestellt; von ihren Salzen sind nur genauer untersucht die Verbindungen des Chlorids mit KCl und mit Platodiamminchlorid.

Kaliumplatosemiamminchlorid $PtNH_3.Cl_2.KCl + H_2O$ bildet sich, wenn Kaliumplatinchlorür in berechneter Menge auf die Verbindung von Platosemiamminchlorid und Platodiamminchlorid (siehe letzteres) einwirkt, neben unlösl. grünem Magnus'schem Salze. Es kryst. in triklinen, orangegelben Prismen, welche im polarisirten Lichte stark pleochroïtisch sind, sehr leicht in H_2O, nicht in Alk. lösl. Durch siedenden Alk. wird metallisches Pt abgeschieden. Wird das Salz mit NaOH gekocht, so bildet sich eine amorphe, schwarze, in der Hitze lebhaft explodirbare Substanz. $AgNO_3$ fällt aus der kalten Lsg. des Salzes zwei Drittel des Cl, aus der heissen Lsg. das sämmtliche Cl als AgCl. Durch Sulfocyanplatinkalium und Sulfocyankalium entstehen braungelbe, amorphe Fällungen, welche sich im Ueberschusse des Reagens wieder auflösen und ihrer Zusammensetzung nach als das Sulfocyanid resp. Sulfoplatincyanid der Basis erscheinen. Durch Kochen mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat entsteht Kaliumplatosemiamminoxalat, schwerlösl. in H_2O (Cossa, B. 23. 2503).

Ueber die Verbindung des Chlorids mit Platodiamminchlorid siehe letzteres.

Platosammine.

Platosamminhydroxyd $Pt(NH_3)_2(HO)_2$, die Basis der Platosammine, wird nach Odling (l. c.) durch Zersetzung des Sulfats mit BaH_2O_2 erhalten; sehr lösl. in H_2O und leicht krystallisirbar. Die Lsg. ist stark alkalisch, macht aus NH_4-Salzen NH_3 frei, absorbit CO_2 und gibt mit Metallsalzen Niederschläge.

Platosamminoxyd $Pt(NH_3)_2O$ bleibt zurück, wenn Platodiamminhydroxyd auf 110° erh. wird; graue, poröse, in H_2O und HNO_3 unlösl. Masse, welche mit Säuren unlösl., detonirende Verbindungen bildet. Angezündet, verglimmt sie unter Hinterlassung von metallischem Pt.

Die Salze, Platosammine $Pt(NH_3)_2R_2$, nach dem Entdecker häufig Verbindungen von Reiset's zweiter Basis genannt, entstehen meist durch Erhitzen der entsprechenden Platodiamminsalze; durch Einwirkung von Cl werden sie in die entsprechenden Platinammine, durch NH_3 in die Platodiammine übergeführt. Auf Zusatz von HCl zu der Lsg. der Platosammine wird das schwerlösl. Chlorid gefällt; die mit HCl versetzte Lsg. entfärbt die Lsg. des $KMnO_4$ (Odling l. c.; Hadow, Soc. [2] 4. 345; J. pr. 100. 30).

Platosamminchlorid $Pt(NH_3)_2Cl_2$; MG. 299,06; 100 Thle. enthalten 64,97 Pt, 23,65 Cl und 11,38 NH_3 (Peyrone l. c.; Odling l. c.) isomer mit Platosemidiamminchlorid, grünem Magnus'schem Salze, einer von Cossa entdeckten Verbindung (letztere beide aus der Platodiamminreihe), einem von Peyrone dargestellten Salze aus der Platomonodiamminreihe, und mit Diplatosindiamminchlorid. Gepulvertes

Platodiamminchlorid wird im Sandbade auf 220 bis 270° so lange unter fortwährendem Umrühren erh., bis sich Dämpfe von NH_4Cl entwickeln; aus der Lsg. des Rückstandes in siedendem H_2O scheidet sich das Salz während des Erkaltens aus und kann durch Umkryst. gereinigt werden. Es bildet sich ferner, wenn die Lsg. des Platodiamminchlorids mit HCl zur Trockniss eingedampft oder die Lsg. eines anderen Platosamminsalzes mit HCl vermischt wird.

Ein Salz von derselben Zusammensetzung (vielleicht **Platosemidiamminchlorid**) bildet sich nach Reiset, wenn das grüne Magnus'sche Salz längere Zeit mit der konz. Lsg. eines NH_4-Salzes gekocht wird. Kleine, gelbe Kryst., sehr schwerlösl. in kaltem, wlösl. in heissem H_2O (130 bis 140 Thln.), zersetzt sich bei ungefähr 300°. Durch Kochen mit Ammoniumsulfit entsteht, wenn das Pt-Salz im Ueberschuss ist, ein Doppelsalz von Platosamminsulfit, Ammoniumsulfit und Platosamminchlorid, im anderen Falle ein Doppelsalz von Platosamminsulfit und Ammoniumsulfit.

Platosamminammoniumchlorid $Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_4Cl$ scheidet sich nach Grimm (l. c.) aus dem Filtr. von der Darstellung des grünen Magnus'schen Salzes, sowie aus dem Gemische der Lsgn. von Platodiamminchlorid und Ammoniumchlorid aus; dunkelrothes Pulver (Quadratoctaëder), schwerlösl. in kaltem H_2O, etwas leichter (unter Zersetzung) in heissem H_2O, unlösl in Alk., llösl. in NH_3. Durch $AgNO_3$ wird nur die Hälfte des Cl ausgefällt, so dass dem Salze wahrscheinlich eine andere Konstitution zukommt.

Platosamminbromid $Pt(NH_3)_2Br_2$ wird ähnlich wie das Chlorid dargestellt; hellgelb, wlösl., selbst in heissem H_2O.

Platosamminjodid $Pt(NH_3)_2J_2$ bildet sich schon, wenn die Lsg. des Diamminjodids zum Kochen erh. wird (Reiset l. c.; Cleve l. c.); schön orangegelbes Pulver, in H_2O wlösl., verbindet sich mit J zu einer Platinamminverbindung und löst sich in NH_3 zur Diamminverbindung.

Platosammincyanid $Pt(NH_3)_2(CN)_2$, isomer mit der Platincyanverbindung des Platodiammins (Buckton, A. **78**. 328), entsteht durch Einwirkung des Chlorids auf überschüssiges Silbercyanid; es kryst. aus der filtr. und konz. Lsg. in blassgelben Nadeln, welche in H_2O und NH_3 ziemlich llösl. sind.

Platosammincadmiumcyanid $Pt(NH_3)_2(CN)_2 + Cd(CN)_2 + H_2O$ hat Martius (l. c.; A. **117**. 377) dargestellt.

Platosamminrhodanid $Pt(NH_3)_2(CN)_2S_2$ (Buckton, Soc. **3**. 22; A. **92**. 287) bildet sich durch Einwirkung von NH_3 auf eine ges. Lsg. von Kaliumplatinrhodanid (oder -rhodanür?), sowie von KCNS auf die Cl-Verbindung (in der Siedehitze). Gelbe Nadeln, welche mit kaltem H_2O gewaschen und aus warmem Alk. umkryst. werden. Schmilzt bei 100 bis 110° zu einem granatrothen Syrup und wird durch verd. HCl oder H_2SO_4 nicht angegriffen. Die wässerige Lsg. zersetzt sich in der Siedehitze allmählich.

Platosamminsulfit (Cleve l. c.; Peyrone l. c.), durch Einwirkung von SO_2 auf das Nitrat erhalten, vereinigt sich mit schwefligsauren Salzen zu Doppelverbindungen der allgemeinen Formel $Pt(NH_3)_2SO_3 + M_2SO_3$ (Unterschied von dem isomeren Platosemidiamminsulfit).

Platosamminnatriumsulfit $Pt(NH_3)_2 . SO_3 + Na_2SO_3 + 5H_2O$ entsteht beim Lösen von schwefligsaurem Platinoxydulnatron in nicht zu viel

HCl und Versetzen mit NH_3, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist; dann wird zur Kryst. eingedampft. Farblose, glasglänzende Kryst., welche sich aus heissem H_2O umkryst. lassen; 100 Thle. H_2O lösen bei 20° 5,37 bis 5,52 g. Das Salz entwickelt mit konz. H_2SO_4 SO_2, beim Kochen mit NaOH NH_3 (W. Haberland und G. Hahnekop, A. **245**. 235).

Platosamminammoniumsulfit $Pt(NH_3)_2SO_3 + (NH_4)_2SO_3$ (bei 100°) durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Platosamminchlorid erhalten (Cleve l. c.; Peyrone l. c.).

Ferner sind dargestellt durch Doppelzersetzung: Das **Ba**-Salz (mit $3H_2O$), das **Mn**-Salz (mit $4H_2O$), das **Zn**-Salz (mit $6H_2O$), das **Pb**-Salz (mit $1H_2O$), das **Co**-Salz (mit $6H_2O$), das **Ni**-Salz (mit $7H_2O$), das **Cu**-Salz (mit $5H_2O$), das **Ag**-Salz (mit $1H_2O$ und H_2O-frei) und das **U**-Salz (mit $1H_2O$) (Cleve l. c.; Peyrone l. c.; Haberland und Hahnekop l. c.).

Platosamminchlorosulfit $Pt(NH_3)_2{-HSO_3 \atop -Cl}$ erhielt Cleve durch Einwirkung von SO_2 auf die kochende Lsg. von Platosamminchlorid; leicht und ohne Zersetzung in H_2O lösl.

Platosamminsulfat $Pt(NH_3)_2SO_4$ (Cleve l. c.; Reiset l. c.), durch Doppelzersetzung des Jodids mit Silbersulfat erhalten; gelblichweiss, in kaltem H_2O schwer, in heissem llösl.

Platosamminnitrit (Cleve l. c.), gelbe Quadratoctaëder, welche durch Oxydation mittelst Br oder HNO_3 in die entsprechende Platinamminverbindung verwandelt werden.

Platosamminnitrat $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$, durch doppelte Zersetzung des Jodids mit $AgNO_3$ erhalten, kryst. schwer, ist hellgelb, in warmem H_2O llösl.

Platodiammine.

Platodiamminhydroxyd $Pt(NH_3)_4(HO)_2$. Die Basis der Platodiamminsalze wird durch Fällung des Sulfats mittelst Aetzbaryt und Verdampfen der filtr. Lsg. im luftleeren Raum erhalten. Weisse, nadelförmige Kryst.; die Lsg. besitzt stark basische Eigenschaften, ist stark ätzend, zieht an der Luft begierig CO_2 an und fällt Metalloxyde aus deren Salzen. Schmilzt bei 100° und hinterlässt Platosamminoxyd (siehe dieses). KOH entwickelt selbst in der Siedehitze kein NH_3.

Die Salze, Platodiammine $Pt<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$, nach dem Entdecker auch häufig Verbindungen der ersten Reiset'schen Basis genannt, bilden sich, wenn Platinoxydul-, Platosemiammin-, Platosammin- oder Platosemidiamminverbindungen in überschüssigem NH_3 gelöst werden; in der Hitze verlieren sie NH_3 und verwandeln sich in die entsprechenden Platosamminverbindungen; durch Oxydation mittelst Cl, Br, HNO_3 u. a. werden sie in die entsprechenden Platindiamminverbindungen verwandelt. Die meisten Salze sind in H_2O schwerlösl. und können daher aus dem llösl. Chlorid durch Hinzufügung der betreffenden Säure erhalten werden. Ihre Lsgn. entfärben die Lsg. des $KMnO_4$ und geben mit salpetriger Säure charakteristische blaue oder grüne Färbungen. Ueber ihre Krystallform vergl. Sella (Memorie della R. Academia di Torino [2] **17**;

J. **1857**. 261) und Topsoë (N. arch. ph. nat. **45**. 76; A. W. [2] **66**. 15).

Platodiamminchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$ (Reiset; Peyrone l. c.). $PtCl_2$, grünes Magnus'sches Salz, Platosamminchlorid oder das hiermit isomere Platosemidiamminchlorid werden anhaltend mit NH_3 unter von Zeit zu Zeit erfolgendem Ersatze des letzteren gekocht; auf Zusatz von Alk. kryst. das Salz heraus, welches mit Weingeist gewaschen und aus siedendem H_2O umkryst. wird. J. Thomsen (Oversight over det konglige danske Videnskabernes Selskabs Forhandl. **1867**. 225; J. **1868**. 278) vertheilt Platindiamminchlorid in H_2O und leitet H_2S hindurch.

Farblose, tetragonale Nadeln, lösl. in 4 Thln. H_2O von 16,5°, leichter in heissem H_2O, unlösl. in absolutem Alk. Bei 240 bis 270° verliert das Salz NH_3 und verwandelt sich in schwerlösl. Platosamminchlorid; durch oxydirende Agentien werden Platindiamminverbindungen erzeugt. Durch HNO_3, H_2SO_4, Oxalsäure u. a. werden aus der Lsg. die schwerlösl. Salze dieser Säuren gefällt. Salpetrige Säure erzeugt in der stark salzsauren Lsg. einen grünen, kryst. Niederschlag.

Platodiamminchlorid bildet mit anderen Cl-Verbindungen Doppelsalze, von welchen die folgenden untersucht sind:

Platodiamminzinnchlorür und -zinnchlorid sind weisse, flockige, wenig charakteristische Niederschläge.

Platodiamminzinkchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2 + ZnCl_2$ (Buckton, Soc. **5**. 213; A. **84**. 270), isomer mit $Zn(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$ (siehe $PtCl_2$) ist llösl. in H_2O und wird aus der Lsg. durch Alk. gefällt.

Platodiamminbleichlorid (Buckton l. c.) ist ein weisser, kryst. Niederschlag, in heissem H_2O lösl., unlösl. in Alk. und HCl, wird bei 170° nicht zersetzt.

Platodiamminkupferchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2 + CuCl_2$ (Millon und Commaille, C. r. **57**. 822), isomer mit $Cu(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$ (siehe $PtCl_2$) ist gelb, metallglänzend, wird bei 100° schön olivengrün und wird durch siedendes H_2O zersetzt in sich ausscheidendes Platindiamminchlorid und sich lösendes Doppelsalz von Platodiamminchlorid und CuCl. Letzteres ist auch durch direkte Vereinigung der beiden Komponenten zu erhalten.

Platodiamminquecksilberchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2 + HgCl_2$ siehe Buckton (l. c.).

Platodiamminchloridplatinchlorür, grünes Magnus'sches Salz $Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$, MG. 598,12 ($= PtCl_2 + 2NH_3$ isomer mit Platosamminchlorid und dessen übrigen Isomeren), nach dem Entdecker benannt (Magnus l. c.; Claus, A. **107**. 38; Cleve l. c.). Man versetzt die salzsaure Lsg. des Platinchlorürs oder die Lsg. von Ammoniumplatinchlorür in der Siedehitze mit NH_3 und wäscht die sich während des Erkaltens ausscheidenden grünen Kryst. mit kaltem H_2O oder vereinigt Lsgn. von Platodiamminchlorid und von $PtCl_2$ in HCl. Unlösl. in H_2O, Alk. und HCl, lösl. in siedendem NH_3 (unter Bildung von Platodiamminchlorid), durch Br oder HNO_3 wird es oxydirt zu Platindiamminverbindungen. Kochende Kalilauge entwickelt kein NH_3; wird das Salz mit einer Lsg. von Silbernitrat zum Sieden erh., so zerfällt es in gelöst bleibendes Platodiamminnitrat und einen rothen, käsigen Niederschlag, welcher durch verd. HCl in AgCl und sich lösen-

des $PtCl_2$ zerlegt wird. Ammoniumsulfit bildet Doppelsalze von Platodiamminsulfit mit Platosamminsulfit oder mit Ammoniumsulfit.

Platodiamminplatinchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_4$ bildet sich nach Cossa (Gazz. chim. **17.** 1; B. **1887.** 462; Ch. C. **1887.** 330; vergl. auch Reiset l. c.; Cleve l. c.), wenn bei gewöhnlicher T. die Lsg. des Chlorids mit der möglichst neutralen Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid oder besser von Natriumplatinchlorid vermischt wird. Gelb, unlösl., amorph, zersetzt sich bei gewöhnlicher T. langsam, in der Siedehitze schneller, in das isomere Chloroplatinit des Platindiamminchlorids $Cl_2 > Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2$, wenn die beiden reagirenden Salze in gleicher molekularer Menge angewandt wurden, oder H_2PtCl_6 im Ueberschuss ist; im anderen Falle bildet sich grünes Magnus'sches Salz.

Platodiamminchlorid und Platosemiamminchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2 + 2PtNH_3Cl_2$, MG. 897,18 (isomer mit Magnus' grünem Salze und dessen anderen Isomeren) bildet sich nach Cossa (B. 23. 2503) neben Platodiamminnitrat und Platosamminchlorid, wenn man grünes Magnus'sches Salz wiederholt mit konz. Lsg. von Ammoniumnitrat kocht, bis die braune Farbe der Lsg. in Hellgelb umschlägt, oder wenn man Kaliumplatosemiamminchlorid (s. d.) mit der berechneten Menge von Platodiamminchlorid behandelt. Völlig unlösl. in Alk., wlösl. in H_2O (100 Thle. H_2O von 17° lösen kaum 0,34 Thle. und bei 100° 1,82 Thle.). Aus der siedenden Lsg. scheidet sich das Salz in glänzendgelben, dem Musivgolde ähnlichen Blättchen ab, welche unter dem Mikroskope als quadratische Tafeln erscheinen. SG. 3,61. Mit überschüssigem NH_3 gekocht, verwandelt es sich in Platodiamminchlorid; durch Einwirkung von Cl geht es theilweise in Platinodiamminchlorid $Cl_2 > Pt, (NH_3)_4Cl_2$ über. Mit K_2PtCl_4 behandelt, gibt es lösl. Kaliumplatosemiamminchlorid und unlösl. grünes Magnus'ches Salz.

Platodiamminbromid $Pt(NH_3)_4Br_2 + 3H_2O$ entsteht durch Doppelzersetzung des Sulfats mit $BaBr_2$; farblose Prismen oder Würfel (Reiset l. c.), llösl., verliert bei 100° das Krystallwasser.

Platodiamminjodid (Reiset l. c.) $Pt(NH_3)_4J_2$, wie die Br-Verbindung erhalten; perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem H_2O wenig, in heissem leichter lösl. Die wässerige Lsg. verliert in der Siedehitze NH_3 und hinterlässt Platosamminjodid.

Platodiamminquecksilberjodid $Pt(NH_3)_4J_2 + 2HgJ_2$ bildet citronengelbe, lange Nadeln, schwer in H_2O lösl.; durch heisses H_2O wird es theilweise unter Abscheidung von HgJ_2 zersetzt.

Platodiammincyanid ist nicht in freiem Zustande bekannt, wohl aber in Verbindung mit $Pt(CN)_2$ als **Platodiammincyanidplatincyanür**: $Pt(NH_3)_4(CN)_2 + Pt(CN)_2$, isomer mit Platosammincyanid (Buckton, A. 78. 328; Thann, A. **107.** 320). Man leitet Cyangas durch die mässig konz. Lsg. der Basis oder versetzt die Lsg. des Chlorids mit einer solchen von KCN; der entstehende Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz bildet sich ferner, wenn die Basis mit Platincyanwasserstoffsäure ges. oder die Lsg. des Chlorids mit Kaliumplatincyanür versetzt wird. Thann (l. c.) versetzt die konz. alk. Lsg. von Platincyanäthyl mit Ae. und übersättigt mit wässerigem NH_3.

Kleine, farblose Kryst. mit schön violettblauem Flächenschimmer, mitunter zu Sternchen gruppirt; in kaltem H_2O schwer lösl., leichter in siedendem. KOH, HCl und verd. H_2SO_4 lösen das Salz ohne Zer-

setzung; von konz. H_2SO_4 wird es zersetzt. $AgNO_3$ fällt aus der wässerigen Lsg. Silberplatincyanür $Ag_2Pt(CN)_4$, während Platodiamminnitrat in Lsg. geht. An der Luft erh., verglimmt es wie Zunder unter Zurücklassung von metallischem Pt.

Platodiamminrhodanid ist nur in Verbindung mit Platinrhodanür $Pt(NH_3)_4(CN)_2S_2 + Pt(CN)_2S_2$ [isomer mit Platosamminrhodanid $Pt(NH_3)_2(CNS)_2$ s. d.] bekannt (Buckton, Soc. 3. 22; A. 92. 287). Es wird durch Zersetzung des Chlorids mit einem lösl. Doppelsalze des Platinrhodanürs erhalten; voluminöser, fleischfarbiger Niederschlag, unlösl. in H_2O und Weingeist, lösl. in verd. HCl; schmilzt in der Hitze zu einer schwarzen, blasigen Masse, welche wie Zunder verbrennt.

Platodiamminsulfit (Cleve l. c.; Peyrone l. c.) wird erhalten, wenn die verd. Lsg. des von Birnbaum dargestellten Salzes $PtCl_2 + PtS_2O_5 + 4NH_4Cl + H_2O$ mit NH_3 erw. wird. Weisser, kryst. Niederschlag, bildet leicht Doppelsalze mit schwefligsaurem Platinoxydul (s. o. Magnus-sches Salz).

Saures Platodiamminsulfit bildet sich, wenn die Lsg. des Chloronitrats des Platindiammins mit ges. wässeriger SO_2 vermischt wird; kleine, farblose Octaëder oder Prismen.

Platodiamminsulfat $Pt(NH_3)_4SO_4$ (Cleve l. c.) scheidet sich aus der erkaltenden Lsg. aus, wenn das saure Salz unter Zusatz von NH_3 in siedendem H_2O gelöst wird; schwerlösl., schuppenförmige Kryst. (wahrscheinlich isomorph mit $Ag_2(NH_3)_4SO_4$, vergl. Sella, J. **1857**. 261; Topsoë, A. W. [2] 66. 15). Durch Br oder J wird das Salz in Verbindungen des Platindiammins übergeführt; durch salpetrige Säure bildet sich indigoblaues Salz $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2(NO_3)_2$ (siehe Platindiammine).

Saures Platodiamminsulfat wird durch H_2SO_4 aus der Lsg. des Chlorids gefällt.

Platodiamminnitrat $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (Peyrone l. c.) wird durch Fällung der Lsg. des Chlorids mit HNO_3 oder durch Zersetzung des Magnus-schen grünen Salzes resp. der entsprechenden Cyanverbindung mit $AgNO_3$ erhalten. Farblose oder gelbe Kryst. des monoklinen Systems, welche in etwa 10 Thln. siedendem H_2O lösl., in Alk. unlösl. sind. Verpufft in der Hitze wie Schiesspulver. Cl, Br und J vereinigen sich direkt mit dem Salze zu Platindiamminen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die stark salpetersaure Lsg. entsteht ein schön blauer Niederschlag von der Zusammensetzung $2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 + N_2O_3.N_2O_5$, welcher mikroskopische Dodekaëder bildet, in H_2O mit blauer Farbe lösl. ist und aus dieser Lsg. durch HNO_3 wieder gefällt wird.

Platodiamminphosphat (Cleve l. c.) fällt aus den gemischten Lsgn. des Chlorids und Ammoniumphosphats mit 2,5 Mol. H_2O nieder, ist in H_2O sehr llösl. und liefert mit Br eine Platindiamminverbindung.

Platodiamminkarbonat $Pt(NO_3)_4CO_3$ (Reiset l. c.) wird erhalten, wenn die Lsg. der Basis der Luft ausgesetzt oder das Chlorid mit der Lsg. von K_2CO_3 auf 40 bis 50° erh. wird; ausserdem erwähnt Reiset ein saures Karbonat und ein Sesquicarbonat.

Platodiamminchromat $Pt(NH_3)_4CrO_4$ (Cleve l. c.; Buckton, A. 84. 270) fällt nieder, wenn die Lsg. des Chlorids mit einer Lsg. von normalem Kaliumchromat versetzt wird; fast unlösl., kryst. Pulver, kann auch aus der ammoniakalischen Lsg. des sauren Salzes kryst. erhalten werden.

Saures Platodiamminchromat bildet sich, wenn die Lsg. des Chlorids mit CrO_3 versetzt wird; gelber Niederschlag, welcher aus der Lsg. in heissem H_2O in kleinen, würfelförmigen Kryst. erhalten werden kann. Durch Erhitzen mit HCl und H_2O bildet sich Platindiamminchlorid.

Platosemidiammine.

Platosemidiamminhydroxyd $Pt<^{NH_3-NH_3-HO}_{HO}$, die Basis der Platosemidiammine, ist vermuthlich von Odling (l. c.) erhalten worden, als er ein nicht näher beschriebenes Sulfat einer Platinbasis mit Barytwasser versetzte. Stark alkalisch, treibt NH_3 aus dessen Salzen, absorbirt CO_2 und zersetzt Metallsalze meist unter Bildung von Doppelsalzen.

Die Salze Platosemidiammine (Platinoxydulammoniakverbindungen) sind zuerst von Peyrone dargestellt, von Cleve als Isomere der Platosammine erkannt worden.

Platosemidiamminchlorid $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (über MG. und Isomere siehe Platosamminchlorid S. 815). Zur Darstellung löst Peyrone (l. c.) $PtCl_2$ (welches durch Erhitzen von Wasserstoffplatinchlorid auf 250° erhalten wurde) in HCl, neutralisirt die möglichst konz. Flüss. mit kohlensaurem Ammoniak, erh. zum Sieden und setzt von Neuem einen grossen Ueberschuss von NH_3 hinzu. Die ursprünglich schön granatrothe Flüss. färbt sich nach und nach strohgelb, während sich eine schmutziggrüne bis schwärzliche Substanz absetzt. Aus dem Filtr. scheidet sich alsbald das Chlorid an den kalten Wänden ab, welches schnell von der Mutterlauge getrennt werden muss und durch Umkryst. aus siedend heissem H_2O gereinigt wird. Oder: eine Lsg. von mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirtem, salzsaurem Platinchlorür wird allmählich in kleinen Antheilen mit KOH versetzt, und das Ganze bei etwa 13° erhalten. Cleve (l. c.) versetzt die braune Lsg. von $PtCl_2$ in kalter HCl mit NH_3 bis zur Gelbfärbung und kocht den abfiltrirten, gelben Niederschlag mit H_2O, wodurch er in unlösl. grünes Magnus'sches Salz und die Lsg. des Chlorids zerfällt (s. a. Thomsen, Gmelin-Kraut III. 115).

In H_2O ziemlich schwer lösl. (1 Thl. in 26 Thln. — 33 Thln. Peyrone — von 100° und in 387 Thln. von 0°), lösl. in kohlensauren Alkalien, zersetzt sich bei 270° unter Entweichen von NH_4Cl und HCl; durch Kochen mit NH_3 werden 2 Mol. NH_3 aufgenommen, wodurch Platodiamminchlorid erzeugt wird. Die folgenden von Cleve beschriebenen Salze sind meist durch Doppelzersetzung erhalten.

Platosemidiamminjodid $Pt(NH_3)_4J_2$, hellgelbe Nadeln, welche noch 4 At. J aufnehmen.

Platosemidiamminnitrit $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2$, schwerer, weisser, kryst. Niederschlag, welcher in siedendem H_2O lösl. ist, in der Hitze detonirt unter Zurücklassung von sehr voluminösem Pt und mit Br_2 und Cl_2 leicht Additionsprodukte bildet.

Platosemidiamminnitrat $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, schmutzigweisses Pulver, aus dessen Lsg. in H_2O durch HCl oder Metallchloride das Chlorid gefällt wird.

Platosemidiamminsulfit, für sich nicht dargestellt, gibt mit anderen schwefligsauren Salzen Doppelverbindungen von der Formel $Pt(NH_3)_2SO_3 + 3R_2SO_3$, in welchen $R_2 = (NH_4)_2$, Ba, Ag_2 oder Co ist.

Platosemidiamminsulfat $Pt(NH_3)_4SO_4$, schmutziggelbe, in H_2O schwerlösl. Krusten.

Platomonodiammine.

Platomonodiamminhydroxyd, die Basis der Platomonodiammine $Pt{<}{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-R}$ ist nicht bekannt. Die Salze sind von Peyrone zuerst dargestellt (Cleve; Blomstrand).

Platomonodiamminchlorid $Pt(NH_3)_3Cl_2$ wird aus der Lsg des Nitrats durch HCl, während man mit Eis abkühlt, gefällt; llösl., farblose, glänzende Schuppen, welche aus H_2O umkryst. werden können.

Platomonodiamminchloridplatinchlorür $2Pt(NH_3)_3Cl_2 + PtCl_2$ ($=PtCl_2 + 2NH_3$ isomer mit den übrigen Verbindungen dieser Zusammensetzung) setzt sich in der Kälte ab, wenn zu einer mit siedendem, kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Lsg. von salzsaurem $PtCl_2$ tropfenweise, kohlensaures Ammoniak zugesetzt wird, so lange sich die Farbe der Lsg. nicht ändert; wird auch aus der Lsg. des vorigen Salzes durch $PtCl_2$ oder durch K_2PtCl_4 gefällt. Kleine, sehr schön granatrothe Kryst., welche in kaltem, leichter in heissem H_2O (jedoch nach Peyrone unter Zersetzung) lösl. sind. Gibt mit Cl oder anderen Oxydationsmitteln Platinmonodiamminchlorid. $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 erzeugt einen braunen Niederschlag von Ag_2PtCl_4, während in der Lsg. das Nitrat (in H_2O llösl. Krusten) oder das Sulfat (weisses, kryst. Pulver, in kaltem H_2O ziemlich schwer, in siedendem leichter lösl.) des Platomonodiammins zurückbleibt.

Platinsemiammine.

Platinsemiamminhydroxyd $(HO)_2{>}Pt{<}{NH_3-HO \atop HO}$ ist nicht bekannt.

Kaliumplatinsemiamminchlorid $Cl_2{>}PtNH_3.Cl_2.KCl$ entsteht bei Einwirkung von Cl oder $KMnO_4$ auf die Verbindung von Platosemiamminchlorid und Platodiamminchlorid $2PtNH_3.Cl_2 + Pt(NH_3)_4.Cl_2$ (isomer mit grünem Magnus'schem Salze), Verdampfen der vom unlösl. Platindiamminchlorid getrennten Flüss. und Versetzen mit KCl; trikline Kryst. mit 1 Mol. H_2O.

Platinsemiamminchloridplatodiamminchlorid $2Pt(NH_3)Cl_4.Pt(NH_3)_4.Cl_2$, zinnoberrothe Nadeln, ist unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher T. in Platindiamminchlorid und Platosemiamminchlorid (Cossa, Br. 23. 2503).

Platinammine.

Hydroxyloplatinamminhydroxyd $(HO)_2{>}Pt{<}{NH_3-HO \atop NH_3-HO}$ (Gerhard, Gerh. und Laur., Compt. rend. 1850. 273; A. 76. 307), die Basis der

Platinammine $R_2 > Pt <^{NH_3-R}_{NH_3-R}$ wird aus der siedenden Lsg. des Nitratonitrats durch NH_3 gefällt; kleine glänzende Krystalle, welche bei 130° kein H_2O verlieren, in H_2O fast unlösl., lösl. in heissen, verd. Säuren, selbst in Essigsäure; KOH wirkt auf die Verbindung nicht ein.

Die Salze, **Platinammine**, nach dem Entdecker auch Salze von Gerhard's Basis genannt, entstehen meist durch Oxydation der Platosammine mittelst Cl, Br, J oder HNO_3, verwandeln sich durch Erhitzen mit NH_3 in Platindiammine und werden durch SO_2 reduzirt zu Platosamminen. Die direkt durch das Pt gebundenen At. R_2 oder Atomgruppen werden durch die gewöhnlichen Reagentien meist nicht angezeigt; so werden durch $AgNO_3$ nur die am NH_3, nicht die am Pt liegenden Chloratome gefällt.

Chloroplatinamminchlorid $Cl_2 > Pt(NH_3)_2Cl_2$, MG. 369,8; 100 Thle. enthalten 52,54 Pt, 38,26 Cl, 9,20 NH_3, isomer mit Platinsemidiamminchlorid und der Doppelverbindung von Platindiamminchlorid und $PtCl_2$, entsteht, wenn man durch H_2O, in welchem Platosamminchlorid vertheilt ist, so lange in der Siedehitze Cl leitet, bis die blassgelbe Farbe in Citronengelb übergegangen ist und ein Tropfen der Flüss. unter dem Mikroskop nur gelbe, octaëdrische Kryst. des neuen Salzes zeigt (Gerhard l. c.) oder bis die farblos gewordene Flüss. anfängt, sich in Folge weiterer Zersetzung roth zu färben. Nach Odling (l. c.) erhält man die Verbindung leicht, wenn man eine mit HCl angesäuerte Lsg. von Platosamminchlorid mit $KMnO_4$ versetzt.

Octaëder oder quadratische Tafeln, in kaltem H_2O ziemlich schwerlösl. (1:100), in heissem leichter (1:33 bis 34 Thln.) lösl. (Cleve l. c.). Löst sich in siedendem NH_3 zu dem Chloride des Platindiammins, wird von konz. HNO_3 und H_2SO_4 selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, von siedender Kalilauge gelöst, jedoch ohne NH_3-Entwickelung (Gerhardt l. c.). Das Cl wird durch $AgNO_3$ erst nach längerem Kochen vollständig gefällt (Grimm l. c.).

Bromoplatinamminbromid $Br_2 > Pt(NH_3)_2 = Br_2$ (Cleve l. c.) aus Platosamminbromid, Br und H_2O erhältlich; rothgelbe, quadratische Tafeln.

Jodoplatinamminjodid $J_2 > Pt(NH_3)_2J_2$, russschwarzes Pulver.

Chloroplatinamminnitrit $Cl_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (durch Behandlung des Nitratonitrits mit HCl erhalten) und das **Bromonitrit** (durch Addition von Br_2 zu Platosamminnitrit dargestellt) sind farblose oder gelbe Tafeln. Das Chloronitrit verbindet sich mit Silbernitrit zu einem Doppelsalze (Cleve l. c.).

Hydroxyloplatinamminnitrat $(HO)_2 > Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ wird nach Cleve (l. c.) erhalten, wenn die Lsg. des Chlorids längere Zeit mit einem Ueberschusse von $AgNO_3$ gekocht wird; gelblich kryst. Pulver, wlösl. in kaltem H_2O.

Chloroplatinamminnitritochlorid $Cl_2 > Pt(NH_3)_2NO_2.Cl$ scheidet sich aus dem Gemische der Lsgn. von Nitratonitrit und Kaliumplatinchlorür aus; mikroskopische, hell orangefarbige Tafeln (Cleve).

Nitratoplatinamminnitrit $(NO_3)_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ erhielt Cleve (l. c.) durch Einwirkung von HNO_3 auf Platosamminnitrit; llösl., ziemlich

grosse, farblose Kryst., aus welchen durch Behandlung mit HCl neben Chloronitrat das

Nitratochloroplatinamminnitrit $\frac{NO_3}{Cl} > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ in farblosen oder gelblichen rhombischen Tafeln erhalten wird.

Nitratoplatinamminnitrat $(NO_3)_2 > Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ bildet sich nach Cleve, wenn das Hydroxylonitrat mit einem Ueberschusse von HNO_3 eingedampft und der erstarrte Krystallbrei mit kaltem H_2O gewaschen wird. Gelbes Pulver, in kaltem H_2O unlösl., in heissem schwerlösl., lösl. in HNO_3-haltigem H_2O; aus letzterer. heissges. Lsg. scheidet sich die Verbindung in der Kälte kryst. aus (Gerhardt l. c.).

Hydratoplatinamminsulfat $(HO)_2 > Pt(NH_3)_2SO_4 + H_2O$ wird erhalten durch Zersetzung des Chlorids mit Silbersulfat.

Sulfatoplatinamminsulfat $SO_4 > Pt(NH_3)_2SO_4$ bleibt zurück, wenn man die Lsg. der vorigen Verbindung oder der Basis in verd. H_2SO_4 eindampft und den Rückstand mit Alk. behandelt (Cleve l. c.; Gerhard l. c.).

Platindiammine.

Hydroxyloplatindiamminhydroxyd $(HO)_2 > Pt(NH_3)_4(HO)_2$, die Basis der Platindiammine, ist nicht bekannt. Um die Erforschung der äusserst zahlreichen Verbindungen, welche der Gruppe der Diammine $R_2 > Pt(NH_3)_4R_2$ angehören, haben sich besonders verdient gemacht: Gerhardt (l. c.), Gros (A. **27**. 241), Räwsky (A. ch. [3] **22**. 278; A. **68**. 316), Hadow (Soc. [2] **4**. 345; J. pr. **100**. 30), Cleve (l. c.) u. a. Sie bilden sich entweder durch Oxydation der Platodiammine mittelst Cl, Br, J, HNO_3 u. a., oder durch Behandlung der Platinammine mit NH_3. Auch hier macht sich ein wesentlicher, für die Theorie wichtiger Unterschied geltend zwischen den elektronegativen At. oder Atomgruppen, welche am Pt, und denen, welche am NH_3 gebunden sind. Am klarsten tritt dieser Unterschied bei denjenigen Verbindungen hervor, welche 2 At. Cl an Pt gebunden enthalten (Salze der Gros'schen Basis), da diese Chloratome durch Silbernitrat in der Kälte nicht gefällt werden; nur nach längerem Kochen, und auch dann nur schwierig, bildet sich AgCl. Auch dem Austausche gegen andere Säureradikale leisten sie heftigen Widerstand. Aehnlich verhält es sich mit den Gruppen NO_3, SO_4 u. s. w. Es ist klar, dass durch die Verschiedenheiten, welche die Stellung dieser At. oder Atomgruppen bedingt, hier die Entstehung zahlreicher Isomerien ermöglicht ist.

Chloroplatindiamminchlorid $Cl_2 > Pt(NH_3)_4Cl_2$; MG. 403,82; 100 Thle. enthalten 48,12 Pt, 35,04 Cl, 16,84 NH_3. Nach dem Entdecker Chlorid der Basis von Gros genannt. Man leitet Cl in eine ziemlich konz. Lsg. von Platodiamminchlorid, bis die Lsg. anfängt, sich zu röthen (Grimm l. c., Räwsky l. c.) (kalte und verd. Lsg. liefert das Salz mit 1 Mol. H_2O). Bildet sich ferner, wenn Platinamminchlorid in NH_3 gelöst (Gerhardt l. c.) oder die Lsg. eines der übrigen Chlorplatindiammine (Salze von Gros) mit HCl gefällt wird. Schweres, blass citronengelbes Pulver, in kaltem H_2O unlösl., in siedendem schwerlösl. Auf Zusatz von $AgNO_3$ fällt in der Kälte nur die Hälfte des Cl, der Rest erst nach längerem Kochen (Grimm l. c.), auch durch Erhitzen mit konz.

H_2SO_4 werden nur 2 At. Cl in Form von HCl frei. Das Chlorochlorid bildet wohl charakterisirte Doppelsalze mit $PtCl_2$ und $PtCl_4$.

Chloroplatindiamminchloridplatinchlorür $Cl_2 > Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$ bildet sich, wenn die Lsgn. von Platodiamminchlorid und Wasserstoffplatinchlorid mit einander vermischt werden (Cossa, Gazz. chim. **17**. 1; Ch. C. **1887**. 330). Ferner durch Einwirkung von Cl auf in siedendem H_2O suspendirtes grünes Magnus'sches Salz, endlich durch Einwirkung des Chloronitrats auf Kaliumplatinchlorür (Reiset, Cleve l. c.); kupferrothes, kryst., glänzendes, in H_2O nur wlösl. Pulver (mikroskopische, sechsseitige Tafeln, Gerhardt l. c.). Ueber Zersetzung durch $AgNO_3$ vergl. Cleve (l. c.).

Chloroplatindiamminplatinchlorid $Cl_2 > Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_4$ (isomer mit Platinamminchlorid und Platinsemidiamminchlorid) erhält man nach Gerhardt neben Platodiamminchlorid, wenn man Cl auf in H_2O suspendirtes grünes Magnus'sches Salz längere Zeit oder auf die vorige Verbindung so lange einwirken lässt, bis das rothe Salz eben verschwunden ist, und die eingedampfte Lsg. mit Alk. versetzt. Wird nach Cleve aus der Lsg. des Dichloronitrats durch Kaliumplatinchlorür gefällt. Gelbe, glänzende Krystallflitter, lösl. in heissem H_2O. HCl fällt aus der Lsg. das Chlorochlorid, HNO_3 das Chloronitrat. NH_4Cl erzeugt einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Durch $AgNO_3$ werden zwei Drittel des Cl sofort gefällt, der Rest erst nach längerem Kochen.

Hydroxylochloroplatindiamminchlorid $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{HO} > Pt(NH_3)_4 . Cl_2$ bildet sich nach Cleve, wenn eine Lsg. von Hydroxylochloronitrat mit NH_4Cl vermischt wird; weisser kryst. Niederschlag.

Bromoplatindiamminbromid $Br_2 > Pt(NH_3)_4Br_2$ (Cleve l. c.) entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Br auf Platodiamminphosphat, wird aus Bromonitrat durch NH_4Br gefällt. Schwer lösl., orangegelbes, kryst. Pulver. Das Br wird selbst in der Siedehitze nur unvollständig gefällt.

Bromohydroxyloplatindiamminbromid $\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{HO} > Pt(NH_3)_4Br_2$ wird nach Cleve erhalten, wenn die Lsg. des Bromohydroxylonitrats mit NH_4Br versetzt wird.

Bromoplatindiamminchlorid $Br_2 > Pt(NH_3)_4Cl_2$, isomer mit dem $Cl_2 > Pt(NH_3)_4Br_2$, bildet sich durch Einwirkung von NH_4Cl auf Bromonitrat, sowie durch Einwirkung von Br auf die warme, konz. Lsg. von Platodiamminchlorid. Gelber, kryst. Niederschlag. Durch Einwirkung von HCl wird das Br mehr oder weniger gegen Cl ausgetauscht. $AgNO_3$ fällt aus der Lsg. das Cl und 1 At. Br.

Bromochloroplatindiamminchlorid $BrCl > Pt(NH_3)_4Cl_2$ und **Bromohydroxyloplatindiamminchlorid** $\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{HO} > Pt(NH_3)_4Cl_2$ werden aus der Lsg. des Bromohydroxylonitrats durch HCl resp. NH_4Cl gefällt.

Chloroplatindiamminbromid $Cl_2 > Pt(NH_3)_4Br_2$, isomer mit dem $Br_2 > Pt(NH_3)_4Cl_2$) (Cleve) entsteht durch Einwirkung von NH_4Br auf Chloronitrat; gelber, kryst. Niederschlag, verhält sich gegen HCl und $AgNO_3$ wie Bromochlorid.

Hydroxylochloroplatindiamminbromid $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{HO} > Pt(NH_3)_4Br_2$ bildet sich

durch Einwirkung von NH_4Br auf Hydroxylochloronitrat als kryst. Niederschlag.

Jodoplatindiamminjodid $J_2>Pt(NH_3)_4>J_2$ (Cleve l. c.; Jörgensen, Gmelin-Kraut III, 1106) wird aus Jodo- oder Chloronitrat durch überschüssiges KJ, und aus Platodiamminchlorid durch Kaliumtrijodid gefällt. Graphitähnliches Pulver, aus dessen Lsg. durch $AgNO_3$ allmählich alles J gefällt wird. NH_3 verwandelt es in gelbes, kryst. $Pt(NH_3)_4J_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (zu den Diplatindiamminen gehörig). Wird die Lsg. des Jodojodids einige Zeit mit Hg gekocht, so scheidet sich HgJ_2 aus und aus dem Filtrat kryst. während des Erkaltens ein Doppelsalz mit HgJ_2 in citronengelben Kryst.

Chloroplatindiamminrhodanid $Cl_2>Pt(NH_3)_4(CNS)_2+H_2O$ wird aus der Lsg. des Chloronitrats durch Rhodanammonium gefällt; kryst., orangefarbiges Pulver.

Sulfatoplatindiamminsulfat (Cleve l. c.) $SO_4>Pt(NH_3)_4SO_4+H_2O$ bildet sich, wenn das Hydroxylonitratonitrat in konz. H_2SO_4 gelöst und die Lsg. mit H_2O vermischt wird. Weisser, voluminöser Niederschlag, welcher das H_2O zwischen 100 und 120° verliert und bei 130° sich schwärzt und zersetzt.

Hydroxyloplatindiamminsulfatosulfat $\genfrac{}{}{0pt}{}{(HO)_2}{(SO_4)_2}Pt(NH_3)_4SO_4 + 3H_2O$ bildet sich durch Einwirkung einer wässerigen Lsg. von Silbersulfat auf Bromosulfat; es kryst. aus der Lsg. in heissem H_2O in rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Schwer lösl. in H_2O; aus der Lsg. wird durch $BaCl_2$ nur ein Drittel der H_2SO_4 gefällt.

Sulfatoplatindiamminhydroxyd $SO_4>Pt(NH_3)_4(HO)_2$ (?) wird in Lsg. erhalten, wenn gleiche Mol. der vorigen Verbindung und $Ba(HO)_2$ gemischt werden. Reagirt schwach alkalisch, absorbirt CO_2. Dampft man die Lsg. bei Siedehitze ein, so erhält man die isomere Verbindung:

Hydroxyloplatindiamminsulfat $(HO)_2Pt(NH_3)_4SO_4$; in H_2O schwer lösl.; die H_2SO_4 wird vollständig durch $BaCl_2$ gefällt; HCl erzeugt einen Niederschlag von Chlorochlorid (Cleve l. c.).

Chloroplatindiamminsulfat $Cl_2>Pt(NH_3)_4SO_4$ (schwefelsaures Salz der Basis von Gros) wird durch H_2SO_4 aus der heissen Lsg. des Chloronitrats gefällt; aus kalter Lsg. fällt ein H_2O-haltiges Salz in feinen Krystallnadeln. $AgNO_3$ erzeugt in der Lsg. erst nach längerem Kochen eine Trübung. Mit H_2SO_4 erh., färben sich die Kryst. dunkler roth, nehmen aber auf Zusatz von H_2O wieder eine weisse Farbe an, wahrscheinlich in Folge der Verwandlung in saures Sulfat.

Hydroxylochloroplatindiamminsulfat $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{HO}>Pt(NH_3)_4SO_4$ scheint sich nach Cleve durch Einwirkung verd. H_2SO_4 auf Hydroxylokarbonat zu bilden.

Sulfatoplatindiamminhydroxylochlorid $SO_4>Pt(NH_3)_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{HO}$, mit der vorigen Verbindung isomer, bildet sich, wenn man aus der Lsg. des Chlorosulfats genau ein Drittel der H_2SO_4 durch $BaCl_2$ fällt, das farblose Filtr. verdunstet und kryst. lässt; in kaltem und besonders in heissem H_2O lösl., gibt mit konz. Na_2PtCl_6 eine Doppelverbindung.

Bromoplatindiamminsulfat $Br_2>Pt(NH_3)_4SO_4$ entsteht durch Zusatz von Br_2 zu einer Lsg. von Platodiamminsulfat; citronengelbes, in H_2O

sehr schwer lösl., kryst. Pulver. Kocht man 2 Mol. des Salzes mit 1 Mol. Ag_2SO_4, so kryst. aus dem Filtrate von AgBr:

Bromosulfatoplatindiamminsulfat $Br_2SO_4.Pt_2(NH_3)_8.(SO_4)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet); ziemlich leicht in heissem H_2O lösl.; nur zwei Drittel der H_2SO_4 werden durch $BaCl_2$ gefällt.

Jodoplatindiamminsulfat $J_2 > Pt(NH_3)_4.SO_4$, wie das Bromosulfat erhalten, ist dunkelbraun, kryst., sehr schwer lösl., färbt selbst in kleinen Mengen H_2O intensiv gelb; beim Kochen der Lsg. entweicht J.

Hydroxyloplatindiamminnitrat $(HO)_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; (neutrales salpetersaures Diplatindiamin Gerhardt), bildet sich beim Kochen von Hydroxylonitritonitrat mit NH_3; amorph, in kaltem H_2O wenig, leichter in heissem lösl.

Hydroxylonitratoplatindiamminnitrat $\frac{HO}{NO_3} > Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, Gerhardt's sesquisalpetersaures Diplatinamin, entsteht nach Gerhardt durch Einwirkung von konz. HNO_3 auf Platodiamminnitrat oder -sulfat: man erw., bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, und löst das sich bildende himmelblaue Pulver in kochendem H_2O; aus der erkaltenden Lsg. scheidet sich das Salz in farblosen Kryst. aus. Bildet sich auch, wenn Silbernitrat auf Jodonitrat wirkt (Cleve). Die Lsg. gibt mit oxalsauren und phosphorsauren Salzen Niederschläge, welche die an Pt gebundenen Gruppen HO und NO_3 enthalten, während die durch NH_3 gebundenen NO_3-Gruppen durch die entsprechenden Säureradikale ausgetauscht sind.

Nitratoplatindiamminchlorid (Cleve) $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4Cl_2 + 2H_2O$ scheidet sich aus, wenn man eine kochende Lsg. des Hydroxylonitratonitrats mit konz. HCl behandelt; aus der wässerigen Lsg. kryst. es durch Verdunsten in spitzen Rhomboëdern. Das H_2O entweicht bei 100°; durch $AgNO_3$ wird alles Cl gefällt. Mit $PtCl_4$ bildet das Salz eine Doppelverbindung.

Chloroplatindiamminnitrat $Cl_2 > Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (salpetersaures Salz der Basis von Gros) mit der vorigen Verbindung isomer, wird leicht erhalten durch Einwirkung von möglichst wenig HNO_3 auf grünes Magnus'sches Salz oder auf Platodiamminchlorid; auch, wenn Cl in die Lsg. des Platodiamminnitrats geleitet wird (vergl. Gros, Räwsky, Peyrone, Grimm und Hadow). Farblose oder schwach gelbliche Prismen. $AgNO_3$ gibt in der Kälte keinen Niederschlag; in der Hitze wird 1 At. Cl gefällt (Cleve l. c.). Vermischt man die kochende Lsg. mit Ammoniumkarbonat, so bildet sich ein Doppelsalz mit dem Hydroxylokarbonat. Auch $PtCl_2$ und $PtCl_4$ bilden Doppelverbindungen.

Hydroxylochloroplatindiamminnitrat (salpetersaures Salz von Räwsky) nach Cleve: $\frac{Cl}{HO} > Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Die von Räwsky (A. ch. [3] 22. 278; A. 68. 316) für dieses Salz und die ähnlichen Verbindungen angegebene Formel enthält ½ At. O mehr und 1 At. H weniger. Bildet sich, wenn die heisse Lsg. des Chloronitrats (Cleve) oder die Lsg. des Chlorochlorids (Gerhardt) mit $AgNO_3$ versetzt oder wenn nach Räwsky das grüne Magnus'sche Salz mit konz. überschüssiger HNO_3 gekocht wird. Weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem H_2O sehr schwer lösl. Die Lsg. wird durch $AgNO_3$ erst nach mehrstündigem Kochen gefällt (Cleve l. c.); durch HCl wird das

Chlorochlorid gefällt. Verd., stark salzsaure Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erzeugt einen kupferfarbigen, moosartigen Niederschlag (Hadow l. c.). Wird die kochende Lsg. in konz. HNO_3 gegossen, so fällt: **Chloronitratoplatindiamminnitrat** $\frac{Cl}{NO_3}>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ nieder; kryst., orangefarbiges Pulver, welches durch H_2O zersetzt wird (Cleve l. c.).

Bromoplatindiamminnitrat $Br_2>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ bildet sich, wenn Br auf Platodiamminnitrat einwirkt; schuppenförmige, citronengelbe Prismen, dem Jodblei ähnlich, in H_2O lösl. Aus der siedenden Lsg. wird durch die äquivalente Menge $AgNO_3$ die Hälfte des Br gefällt und aus dem Filtrat kryst.:

Hydroxylobromoplatindiamminnitrat $\frac{Br}{HO}>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; blassgelb körnig und schwer lösl. Wird dessen kochende Lsg. in konz. HNO_3 gegossen, so entsteht:

Bromonitratoplatindiamminnitrat $\frac{Br}{NO_3}>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; kryst., orangefarbig, wird durch H_2O zersetzt.

Jodoplatindiamminnitrat $J_2>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ wird durch Addition von J zu Platodiamminnitrat erhalten; schwarzbraune Krystalle von der Form des salpetersauren Salzes der Basis von Gros, ziemlich llösl. in heissem H_2O, verwandelt sich durch Behandlung mit $AgNO_3$ in der Siedehitze in Hydroxylonitratonitrat. NH_3 fällt aus der Lsg. ein schmutziggelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver $Pt(NH_3)_4J.NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, welches jedoch der Diplatinreihe angehört (Cleve).

Nitritoplatindiamminnitrat $(NO_2)_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (Cleve) bildet sich, wenn Untersalpetersäure in Platodiamminsulfat geleitet wird. Indigoblaue Octaëder, in H_2O unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe lösl. Eine ähnliche Verbindung wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die stark mit HNO_3 angesäuerte Lsg. von Platodiamminnitrat erhalten (Hadow).

Ueber **Jodonitritoplatindiamminnitrat** s. Diplatindiammine.

Hydroxylosulfatoplatindiamminnitrat $HO.SO_4.Pt(NH_3)_4NO_3$ scheidet sich aus einer mit der berechneten Menge $Ba(NO_3)_2$ versetzten und heiss filtr. Lsg. von Hydroxylosulfatosulfat während des Erkaltens aus; weisses, schweres Krystallpulver, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehend (Cleve).

Chloronitratoplatindiamminsulfat $\frac{Cl}{NO_3}>Pt(NH_3)_4SO_4+H_2O$ (Cleve) bildet sich, wenn Hydroxylochloronitrat in konz. H_2SO_4 gelöst und die Lsg. in H_2O gegossen wird.

Bromonitratoplatindiamminsulfat $\frac{Br}{NO_3}>Pt(NH_3)_4SO_4 + H_2O$ wird aus dem Bromohydroxylonitrat in gleicher Weise erhalten.

Monochloroplatindiamminphosphat $ClPt(NH_3)_4PO_4 + 2H_2O$ (Raewsky, Cleve) wird durch Fällung von Hydroxylochloronitrat (salpetersaures Salz von Raewsky) mit Trinatriumphosphat oder von Chloronitrat (salpetersaures Salz von Gros) mit Dinatriumphosphat erhalten; weisses oder schwach gelbliches Krystallpulver, fast unlösl. in kaltem H_2O, sehr wlösl. in heissem.

Monobromoplatindiamminphosphat $BrPt(NH_3)_4PO_4 + 2H_2O$ entsteht, wenn eine Lsg. von Bromonitrat mit einer solchen von Dinatriumphosphat versetzt wird; schmutziggelb, sehr schwerlösl. in H_2O.

Bromoplatindiamminphosphat $Br_2Pt(NH_3)_4PO_4(HO)_4 + 2H_2O$ wird neben dem vorigen Salze durch Einwirkung von Br auf Platodiamminphosphat erhalten; llösl., citronengelbe, ziemlich grosse, flache Prismen oder Nadeln; bei 100° entweichen 2 Mol. H_2O.

Nitratoplatindiamminphosphat $NO_3.Pt(NH_3)_4PO_4 + H_2O$ wird aus der Lsg. des Hydroxylonitritonitrats durch Dinatriumphosphat gefällt; schneeweisse, grosse, schiefe Nadeln, äusserst schwer in H_2O lösl. (Cleve).

Hydroxylonitratoplatindiamminpyrophosphat wird in gleicher Weise durch Natriumpyrophosphat erhalten.

Hydroxylochloroplatindiamminkarbonat (Räwsky, Cleve) $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{Cl}{>}Pt(NH_3)_4CO_3 + H_2O$ wird aus der Lsg. des Hydroxylochloronitrats (salpetersaures Salz von Räwsky) durch Ammoniumkarbonat, sowie aus der Lsg. des Chloronitrats (salpetersaures Salz von Gros) durch Na_2CO_3 gefällt; weisses oder schwach gelbliches Pulver, welches durch längeres Kochen mit dem Fällungsmittel dicht und kryst. wird.

Karbonatonitratoplatindiamminkarbonat $CO_3(NO_3)_2Pt(NH_3)_4.CO_3$ (Cleve) wird aus der Lsg. des Hydroxylonitratonitrats durch Ammoniumkarbonat gefällt; voluminöser, weisser Niederschlag, welcher sich in siedendem H_2O löst und beim Erkalten in zu Kugeln vereinigten Prismen oder Schuppen absetzt.

Chloroplatindiamminchromat $Cl_2{>}Pt(NH_3)_4CrO_4$ aus Chloronitrat (salpetersaures Salz von Gros) und K_2CrO_4 erhalten; citronengelbe, fast unlösl., mikroskopische Nadeln. Mit Kaliumbichromat erhält man das saure Salz, welches aus dem siedend heissen Gemisch beim Erkalten kryst.; mikroskopische, orangerothe, rhombische Tafeln.

Hydroxylochloroplatindiamminchromat $HO.Cl.Pt(NH_3)_4.CrO_4$ aus Hydroxylochloronitrat und wässerigem Kaliumchromat; schweres, citronengelbes, fast unlösl. kryst. Pulver.

Saures Chromat ist ein schwerer, orangerother, kryst. Niederschlag.

Bromoplatindiammindichromat $Br_2Pt(NH_3)_4Cr_2O_8$ scheidet sich aus, wenn heisse, konz. Lsgn. von Bromonitrat mit Kaliumdichromat gemischt werden; orangerothes, kryst., schweres Pulver, welches, plötzlich erh., mit zischendem Geräusch detonirt.

Hydroxylosulfatoplatindiamminchromat $HO.SO_4.Pt(NH_3)_4CrO_4 + 2H_2O$ (?) wird aus konz. Lsgn. von Hydroxylosulfatochlorid und Kaliumchromat erhalten. Scheidet sich nach einiger Zeit in Gestalt citronengelber, am Glase haftender Halbkugeln von Krystallen aus. Bei 100° entweicht 1 Mol. H_2O.

Hydroxylosulfatoplatindiammindichromat, orangegelb, sehr schwerlösl.

Nitratoplatindiamminchromat $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4CrO_4$ fällt nieder, wenn eine Lsg. von Nitratochlorid mit einer solchen von überschüssigem Kaliumchromat vermischt wird; hell citronengelb, in H_2O fast unlösl., in der Hitze stark detonirend. Das saure Salz kryst. in orangerothen Prismen, detonirt gleichfalls heftig in der Hitze.

Platinsemidiammine.

Platinsemidiamminhydroxyd. Die Basis der Platinsemidiammine $R_2 > Pt < {NH_3-NH_3.R \atop R}$ ist nicht bekannt. Die Salze sind isomer mit den Platinamminen; sie entstehen meist durch Oxydation der Platosemidiammine.

Chloroplatinsemidiamminchlorid $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2$ wird nach Cleve durch Einwirkung von Cl auf Platosemidiamminchlorid erhalten, nach Jörgensen durch Einwirkung einer konz. Salmiak-Lsg. auf den Niederschlag, welchen $AgNO_3$ in der Hitze in einer Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erzeugt. Durch Stehen der Lsg. oder Verdunsten auf dem Wasserbade setzen sich hellgelb gefärbte, sechsseitige, vielfach zusammengewachsene, flache Prismen ab, welche sich bei 0^0 in 300 Thln., bei 100^0 in 65 Thln. H_2O lösen. In der Wärme färbt sich das Salz ohne Gewichtsverlust grün.

Bromoplatinsemidiamminbromid $Br_2Pt(NH_3)_2Br_2$ bildet sich durch Einwirkung von Br auf mit H_2O angerührtes Platosemidiamminbromid; aus heissem H_2O umkryst. bildet es dünne, rhombische Tafeln; in H_2O mit tiefgelber Farbe schwerlösl.

Jodoplatinsemidiamminjodid $J_2 > Pt(NH_3)_2J_2$ wird erhalten, wenn KJ zu der Mutterlauge von der Darstellung des Chlorids (nach Jörgensen) gesetzt wird; kleine, glänzende, schwarze oder tiefpurpurrothe Kryst., welche in H_2O mit tiefpurpurrother Farbe schwerlösl. sind (Jörgensen l. c.).

Jodoplatinsemidiamminsuperjodid $J_2 > Pt(NH_3)_2J_2.J_2$ entsteht durch Addition von J zu Platosemidiamminjodid; braunschwarze, sechsseitige Tafeln (Cleve).

Hydroxyloplatinsemidiamminnitrat $H_2O > Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ wird durch Einwirkung von $AgNO_3$ auf das Chlorochlorid erhalten (Cleve).

Hydroxyloplatinsemidiamminsulfat $(HO)_2 > Pt(NH_3)_2SO_4$ wird durch Einwirkung von Ag_2SO_4 auf das Chlorochlorid erhalten (Cleve).

Chloroplatinsemidiamminnitrit $Cl_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ entsteht durch Einwirkung von Cl auf Platosemidiamminnitrit (Cleve).

Bromoplatinsemidiamminnitrit $Br_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ entsteht durch Einwirkung von Br auf Platosemidiamminnitrit (Cleve). Durch Ag_2SO_4 wird 1 At. Br gefällt.

Hydroxylochloroplatinsemidiamminnitrit $HO.Cl. > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ entsteht aus dem Chloronitrit durch Ag_2SO_4 (Cleve).

Platinmonodiammine.

Platinmonodiamminhydroxyd, die Basis der Platinmonodiammine $R_2 > Pt < {NH_3.NH_3.R \atop NH_3.R}$, ist nicht bekannt. Cleve (l. c.) hat die folgenden Salze dargestellt.

Chloroplatinmonodiamminchlorid $Cl_2 > Pt(NH_3)_3Cl_2$; hellgelbe, sechsseitige Tafeln.

Bromoplatinmonodiamminsulfat $Br_2{>}Pt(NH_3)_3SO_4 + H_2O$; dünne, gelbe, mikroskopische Nadeln.

Bromoplatinmonodiamminnitrat $Br_2{>}Pt(NH_3)_3(NO_3)_2$, goldgelbe Krystallkrusten.

Hydroxylobromoplatinmonodiamminnitrat $HO . Br . Pt(NH_3)_2(NO_3)_2 + H_2O$ und

Hydroxyloplatinmonodiamminnitrat $(OH)_2Pt(NH_3)_2(NO_3)_3 + H_2O$ werden aus dem Bromonitrat durch Einwirkung von $AgNO_3$ erhalten.

Diplatodiammine.

Diplatodiamminhydroxyd $Pt_2(NH_3)_4(HO)_2 + H_2O$, die Basis der Diplatodiammine $\overset{IV}{Pt_2}{>}{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$ (Blomstrand; Cleve nimmt in diesen Verbindungen 2 At. H weniger an) wird erhalten, wenn Platinsemidiamminchlorid mit KOH behandelt wird. Weisses Pulver, welches sich an der Luft braun färbt. Mit HNO_3, H_2SO_4 oder HCl behandelt, verwandelt es sich in die entsprechenden schwarzen, unlösl. Salze. Das Nitrat ist explodirbar. Das Chlorid verwandelt sich durch überschüssige HCl in Platosemidiamminchlorid (nach Cleve ohne Entwickelung von H).

Diplatosindiammine.

Hydroxylodiplatosindiamminhydroxyd $(HO_2){>}Pt_2(NH_9)_4(HO)_2$, die Basis der Diplatosindiammine $R_2{>}Pt_2(NH_3)_4R_2$ ist nicht bekannt. Von Salzen sind nur die folgenden dargestellt:

Chlorodiplatosindiamminchlorid $Cl_2Pt_2(NH_3)_4Cl_2$ bildet sich, wenn das Chlorid der vorigen Reihe mit Königswasser gekocht wird; gelbes Pulver (Cleve).

Jododiplatosindiamminjodid $Pt_2(NH_3)_4J_6$ erhält man, wenn man Jodoplatindiamminjodid mit KOH und den entstandenen gelben Körper mit HJ behandelt; amorphes, schwarzes Pulver (Cleve l. c.).

Diplatindiammine.

Hydroxylodiplatindiamminhydroxyd $(HO)_2{>}\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(HO)_4$, die Basis der Diplatindiammine $R_2{>}\overset{VI}{Pt_2}\begin{cases} NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \end{cases}$ ist nicht bekannt.

Durch Behandlung des Jodids, Jodonitrats oder Bromonitrats des Platindiammins mit NH_3 erhält man die Verbindungen: $J_2{>}\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8 . J_2O$; $J_2{>}\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_2O$ und $Br_2{<}\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_2O$. Die erstere Verbindung gibt, mit HNO_3 behandelt, 2 Mol. Jodonitritoplatindiamminnitrat ${J \atop NO_2}{>}Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$.

Bromodiplatindiamminnitrat $Br_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_4 + 2H_2O$ bildet sich, wenn die oben erwähnte Verbindung $Br_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_2O$ mit HNO_3 behandelt oder wenn Br vorsichtig in die Lsg. des Hydroxylonitrats eingetropft wird. Pomeranzengelbe, starkglänzende Kryst., ziemlich llösl. in heissem H_2O. Die Lsg. wird durch $AgNO_3$ gefällt. Na_2HPO_4 gibt einen weissen, K_2CrO_4 einen gelben Niederschlag.

Bromodiplatindiamminchlorid $Br_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8Cl_4$,

Bromodiplatindiamminsulfat $Br_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(SO_4)_2$ und

Nitratodiplatindiamminnitrat $(NO_3)_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_2)_4 + 4H_2O$ werden aus Bromonitrat durch HCl, H_2SO_4, resp. HNO_3 gefällt.

Jododiplatindiamminnitrat $J_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_4$ bildet sich, wenn die Verbindung $J_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_2O$ (s. o.) mit NH_3 behandelt wird. Orangerothes Pulver, ziemlich llösl. in heissem H_2O, schwer in kaltem. Aus der heiss ges. Lsg. erhält man während des Erkaltens glänzende, hellorangerothe, kurze Prismen einer H_2O-haltigen Verbindung, welche bei 100° 3 bis 4 Mol. H_2O verliert und in der Hitze schwach detonirt. HCl gibt in der Lsg. einen braunen, kryst. Niederschlag. Durch KJ und Na_2HPO_4 werden das entsprechende Jodid und Phosphat erhalten. $AgNO_3$ zersetzt nur schwierig; aus der vom AgJ abfilt. Lsg. erhält man:

Hydroxylodiplatindiamminnitrat $(HO)_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8(NO_3)_4$.

Hydroxylodiplatindiamminchlorid $(HO)_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8Cl_4$,

Hydroxylodiplatindiamminsulfat $(HO)_2>\overset{VI}{Pt_2}(NH_3)_8SO_4 + 2H_2O$ und **Hydroxylodiplatindiamminphosphat** werden aus der Lsg. des Hydroxylonitrats durch HCl, H_2SO_4 oder Na_2HPO_4 erhalten.

Tetra- und Orthoplatindiammine.

Tetraplatinamminjodid $Pt_4(NH_3)_8J_{10}$ bildet sich, wenn Diplatosindiamminsuperjodid mit KOH und der entstandene gelbe Körper mit HJ behandelt wird, schwarz, amorph.

Octoplatinamminjodid $Pt_8(NH_3)_{16}J_{18}$ entsteht durch gleiche Behandlung aus letzterer Verbindung. Schwarz, amorph. Beide Verbindungen geben zahlreiche, jedoch nicht näher untersuchte Derivate.

Andere hierher gehörige Verbindungen.

Platintriamminkarbonat $Pt(NH_3)_6C_2O_6$ bildet sich, wenn eine Lsg. von karbaminsaurem oder kohlensaurem Ammoniak der Elektrolyse unter häufigem regelmässigem Wechsel des Stromlaufes unterworfen und die Lsg. mit Eis (in der Wärme bildet sich $Pt_2N_7C_4O_{18}H_{27}$) gekühlt wird. In H_2O unlösl., in NaOH lösl. (Gerdes, J. pr. [2] 26. 257).

Platintriamminchlorid $Pt(NH_3)_6Cl_4$ fällt aus der Lsg. der vorigen Verbindung in NaOH nieder, wenn dieselbe mit HCl versetzt wird; kleine Nadeln, welche sich nach und nach in Rhomboëder verwandeln

und leicht aus heissem H_2O umkryst. lassen. Mit $PtCl_4$ bildet es ein schwerlösl. Doppelsalz mit 2 Mol. H_2O (Gerdes l. c.).

Platintriamminnitrat $Pt(NH_3)_6(NO_3)_4$ entsteht durch Einwirkung von HNO_3 auf das Karbonat; farblose, kleine, in H_2O leicht, in HNO_3 schwerlösl. Nadeln (Gerdes l. c.).

Platintriamminsulfat $Pt(NH_3)_6(SO_4)_2 + H_2O$ ist in H_2O fast unlösl. (Gerdes l. c.).

Ueber Verbindungen, welche durch Einwirkung von KOH auf Platinsalmiak entstehen, siehe E. v. Meyer (J. pr. [2] **18**. 305); vergl. auch Gmelin-Kraut III, 1095.

Platin und Phosphor.

Platinphosphid PtP_2 wird durch Zusammenschmelzen von Pt mit Phosphorglas und Kohle (Pelletier), durch Erhitzen von Pt oder Platinsalmiak mit P (Davy) erhalten. Weiss (Pelletier) oder grau (Davy), mit metallischem Glanz (Schrötter); leicht schmelzbar, sehr spröde und in Würfeln krystallisirbar. SG. 8,77 (Schrötter, J. **1849**. 246). Nach Clarke und Joslin (Ch. C. **1883**. 56) existiren mehrere Verbindungen von Pt mit P, nämlich: PtP_2, PtP, Pt_2P, und ein Doppelphosphid Pt_3P_5. Die Verbindung PtP scheint die beständigste zu sein, sie ist in Königswasser unlösl. PtP_2H_2 will Gavazzi (Gazz. chim. ital. **13**. 324) durch Einwirkung von PH_3 auf eine wässerige und neutrale Lsg. von Platinchlorid (Wasserstoffplatinchlorid?) erhalten haben. Derselbe ist ockergelb, in H_2O und HCl lösl., entzündet sich an der Luft zwischen 100 und 110°, auch in Berührung mit rauchender HNO_3. Vergl. auch Platinhypophosphit.

Platinhypophosphit $Pt(PH_2O_2)_2$ wird durch Einwirkung von PH_3 auf eine wässerige, besser alkoholische Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erhalten. Gelber Niederschlag, unlösl. in H_2O, Alk., HCl, H_2SO_4, Essigsäure, dagegen unter Oxydation lösl. in HNO_3 und Chlorwasser; zersetzt sich über 100° unter Entwickelung von selbstentzündlichem PH_3; mit konz. KOH entwickelt es H; es reduzirt schon in der Kälte die Salze von Au, Ag, Pd und sogar Cu (Engel, C. r. **91**. 1068). Ueber die Einwirkung von PH_3 auf Wasserstoffplatinchlorid vergl. auch Platinphosphid.

Platin und Arsen.

Platinarsenid $PtAs_2$ bildet sich durch Zusammenschmelzen von Pt mit überschüssigem As; stahlgrau, spröde, feinkörnig, verliert in der Glühhitze alles As (Gmelin-Kraut III, 1192). Ueber Pt_3As_2 siehe Platinarsenhydroxyd.

Platinarsenhydroxyd PtAsOH bildet sich nach Tivoli (Gazz. chim. **1885**. 487; B. **1885**. Ref. S. 137), wenn man in eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid (entsprechend 2 bis 4 g in 60 Thln. H_2O) einen Strom von reinem H-haltigem Arsenwasserstoff leitet. Schwarze Flocken oder

Blättchen, welche durch Waschen mit H_2O und Alk. zersetzt werden, aber bei 120 bis 130° ohne Zersetzung getrocknet werden können und im trockenen CO_2-Strom erh., sich nach der Gleichung $6PtAsOH = As_2O_3 + 2Pt_3As_2 + 3H_2O$ zersetzen.

Platin und Antimon.

Platinantimonid $PtSb_2$ wird durch Zusammenschmelzen von 1 At. Pt und 2 At. Sb und langsames Erkalten dargestellt. Hart, spröde, mit grauem, kryst. Bruch; in den Höhlungen finden sich schöne, hexagonale Kryst. Durch Einleiten von Antimonwasserstoff in eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid soll schwarzes $PtSb_2$ gefällt werden (Gmelin-Kraut III, 1193).

Platin und Kohlenstoff.

Platinsulfocarbid (P. Schützenberger, C. r. III. 391) $Pt_2.CS_2$. N oder H, mit den Dämpfen von CS_2 überladen, wird über Platinschwamm, welcher nicht ganz auf Dunkelrothglut erh. ist, geleitet. Fein vertheilte, schwarze Masse, welche von kochender HCl oder HNO_3 nicht angegriffen wird; selbst Königswasser ist fast wirkungslos. Durch Erhitzen im O-Strom bilden sich SO_2, CO_2 und metallisches Pt.

Platincyanür $Pt(CN)_2$ erhält man nach Rössler (W. J. **1866**. 175; J. B. **1866**. 290), wenn eine konz. Lsg. von $PtCl_2$ mit einer Lsg. von $Hg(CN)_2$ vermischt wird. Ueber andere Bildungsweisen vergl. Handwörterbuch, 1. Aufl. 6. 579; Weselsky (A. W. **20**. 282; J. pr. **69**. 276); Quadrat (A. **63**. 164); Schafařik (A. W. **17**. 57; J. pr. **66**. 385). Gelblichweisses oder braungelbes, in H_2O, Säuren (mit Ausnahme von HCN und Alkalien unlösl. Pulver, wird aus der Lsg. in HCN durch längeres Kochen wieder gefällt. Besser bekannt sind die Verbindungen des Platincyanürs mit HCN und anderen Cyaniden; dieselben zeichnen sich zum Theil durch prachtvollen Di- oder Trichroismus aus; Säuren entwickeln aus ihnen nicht unmittelbar HCN und das Pt ist durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar. Aus diesen Doppelcyanüren entstehen dann durch Addition von Cl, Br oder J u. s. w. Verbindungen von zum Theil eigenartiger Zusammensetzung. Die erste hierher gehörige Verbindung, Kaliumplatincyanürchlorid, ist von Knop und Schnedermann (J. pr. **37**. 461) beschrieben; später ist deren Kenntniss erweitert, besonders durch Hadow (Soc. **13**. 106; J. **1860**. 226); Blomstrand (J. pr. [2] 3. 207; B. **1869**. 202); Holst (Bl. [2] 22. 347); Weselsky (A. W. **20**. 282; J. pr. **69**. 276); Martius (Inaugural-Dissertation über die Cyanverbindungen des Pt (Göttingen, **1860**; A. **117**. 374); Wilm (B. **1886**. 959; **1887**. Ref. 313; **1888**. 1434; JK. **20**. 441).

Wasserstoffplatincyanür, Platincyanwasserstoffsäure $H_2Pt(CN)_4$; MG. 300,22; 100 Thle. enthalten 64,72 Pt, 15,95 C, 18,67 N und 0,67 H.

Man zerlegt das in H_2O vertheilte Cu-Salz durch H_2S, verdampft die Lsg. schnell zur Trockniss und zieht die trockene Masse mit einem Gemisch von Alk. und Ae. aus (Quadrat, A. 63. 164). Weselsky (A. W. 20. 282; J. pr. 69. 276) zerlegt das Ba-Salz durch konz. H_2SO_4 und zieht alsdann mit Alk. und Ae. aus. Im H_2O-freien Zustande grüngelbe, feine Kryst. mit Gold- resp. Kupferglanz, im H_2O-haltigen Zustande prächtig zinnoberrothe Kryst. mit blauem Flächenschimmer auf den Prismenflächen; in H_2O, Alk. und Ae. lösl., bei 140° beständig. Die Säure treibt aus Karbonaten die CO_2, aus NH_4Cl die HCl aus. Die alkoholische Lsg. hinterlässt in der Wärme, auf Glas verdunstet, einen schönen Platinspiegel.

Die Additionsprodukte mit Cl_2 und Br_2: **$H_2Pt(CN)_4.Cl_2 + 4H_2O$** und **$H_2Pt(CN)_4.Br_2$** werden durch Zersetzung der entsprechenden Ba-Verbindungen mittelst H_2SO_4 leicht erhalten. Beide Verbindungen sind in H_2O äusserst llösl. und zerfliesslich. Ihre Lsgn. reagiren sehr sauer und lösen zum Theil mit Leichtigkeit Zn (Blomstrand, Holst l. c.).

Thoriumplatincyanür $ThPt_2(CN)_8 + 16H_2O$ kryst. rhombisch, SG. 2,461 (Topsoë, A. W. 7. 3; Cleve, Bl. [2] 21. 116).

Kaliumplatincyanür $K_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$; MG. 430,16; 100 Thle. enthalten 18,15 K, 45,17 Pt, 11,13 C, 13,03 N, 12,53 H_2O; Gmelin's Salz. Platinschwamm wird mit KCN oder Blutlaugensalz zusammengeschmolzen und die schwarze, halb geflossene Masse mit KCN extrahirt (Handwörterbuch, 1. Aufl. 6. 259), Claus (Beitr. zur Chemie der Pt-Metalle, Dorpat 1854; J. 1855. 445) empfiehlt, Platinsalmiak mit 1,5 Thln. KCN zusammenzuschmelzen. Knop (Ch. C. 1859. 17) löst $PtCl_2$ in einer erw. Lsg. von KCN auf. Ueber andere Methoden siehe Martius (l. c.); Deville und Debray (C. r. 82. 241); Wilm (l. c.). Nach Grailich (Kryst.-opt. Untersuchungen, Wien 1858) rhombische Kryst., bei durchfallendem und quer auf die Säulenachse fallendem Lichte gelb, bei in der Richtung der Achse auffallendem Lichte lebhaft blau; nach Wilm (l. c.) ist das reine Salz farblos und das lebhafte Farbenspiel tritt nur bei einem, selbst sehr geringen, Na-Gehalt auf. An der Luft verwittern die Kryst. schnell, werden undurchsichtig und rosenroth; sie verlieren bei 100° alles H_2O und zersetzen sich in der Glühhitze. Das getrocknete Salz ist ausserordentlich hygroskopisch. H_2SO_4 löst es in der Kälte ohne Entwickelung von HCN, scheidet aber in der Hitze $Pt(CN)_2$ (?) ab. Die Lsg. gibt mit Metallsalzen verschiedenartig gefärbte Niederschläge der betreffenden Metallplatincyanüre (s. d.). Mit anderen Doppelcyanüren vereinigt es sich leicht zu Tripelverbindungen (s. d.).

Kaliumplatincyanürchlorid $K_2Pt(CN)_4.Cl_2 + 2H_2O$ [$= Pt(CN)_4 + 2KCl + 2H_2O$]. Nach Knop und Schnedermann (l. c.) erh. man die Lsg. des Kaliumplatincyanürs mit Königswasser bis fast zum Sieden; nach Hadow (l. c.) versetzt man sie mit $KMnO_4$ und HCl. Bildet sich auch durch Einwirkung von Cl auf die entsprechende J-Verbindung. Grosse, farblose, leicht in H_2O und Alk. lösl., schnell verwitternde, trikline Kryst. (Naumann, J. pr. 37. 465). Die Lsg. scheidet aus KJ J aus (Hadow l. c.) und wird durch Zn oder SO_2 zu Kaliumplatincyanür reduzirt (Knop und Schnedermann l. c.). Aus konz. Lsg. von Kaliumplatincyanür fällt sie

5$K_2Pt(CN)_4$ + $K_2Pt(CN)_4.Cl_2$ = $[K_2Pt(CN)_4]_6Cl_2$[1] (Hadow l. c.; Wilm l. c.). Diese Verbindung bildet sich auch, wenn Cl durch eine warm ges. Lsg. von Kaliumplatincyanür so lange geleitet wird, bis die Flüss. zu einem kupferrothen Brei erstarrt, welcher durch Umkryst. aus sehr wenig H_2O, dem etwas HCl zugefügt ist, gereinigt wird (Knop, A. 43. 111). Sie kryst. mit 21 Mol. H_2O in Formen des tetragonalen Systems, besitzt kupferrothen Metallglanz mit gelbrothem bis messinggelbem Schimmer, ist in Alk. schwerlösl., luftbeständig, verliert bei 100° 18 Mol. H_2O, den Rest bei 186° (Hadow), bei 120° (Wilm). Die Lsg. in H_2O ist farblos, macht aus KJ J frei, wird durch KHO oder reduzirende Agentien zu Kaliumplatincyanür reduzirt, durch HCl und $KMnO_4$ in $K_2Pt(CN)_4.Cl_2$ verwandelt und zerfällt auf Zusatz eines Zn-Salzes in niederfallendes Zinkplatincyanür und gelöst bleibendes $K_2Pt(CN)_4.Cl_2$. Vergl. auch über eine ähnliche, durch Oxydation mit HNO_3 erhaltene Verbindung Weselsky (l. c.).

Kaliumplatincyanürchlorwasserstoff $[K_2Pt.Pt(CN)_4 + 3H_2O]_3HCl$. Wird die Lsg. von Kaliumplatincyanür in konz., kaum warmem Zustande mit konz. reiner HCl schwach angesäuert, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der fast farblosen Lsg. ausserordentlich fein verfilzte Nadeln von herrlichem, rothem Kupferglanz aus, dem entsprechenden Chloradditionsprodukte ausserordentlich ähnlich (Wilm l. c.).

Kaliumplatincyanürbromid $K_2Pt(CN)_4.Br_2 = Pt(CN)_4 + 2KBr$ entsteht durch Einwirkung von Br auf die entsprechende J-Verbindung; tafelförmige, gelbe, wahrscheinlich monokline (Topsoë) Kryst., welche sich bei 200° unter Bildung von Br-Dämpfen zersetzen. Kryst. auch mit 2 Mol. H_2O in kleinen, gelben, rhombischen Kryst. mit Fluorescenzerscheinungen (Holst l. c.).

5$K_2Pt(CN)_4$ + $K_2Pt(CN)_4.Br_2$ = $[K_2Pt(CN)_4]_6Br_2$ wird erhalten wie die analoge Cl-Verbindung und ist derselben im Aussehen und Eigenschaften ähnlich; die Lsg. in H_2O ist farblos, mit einem Stich ins Gelbe.

Kaliumplatincyanürjodid $K_2Pt(CN)_4.J_2 = Pt(CN)_4 + 2KJ$ entsteht durch direkte Addition von J_2 zu Kaliumplatincyanür (vergl. Wilm, B. 1886. 960); grosse, dunkelbraune, wahrscheinlich monokline, ziemlich beständige Kryst.; wird deren Lsg. eingedampft, so verflüchtigt sich das J wieder (Blomstrand l. c.). Durch Einwirkung von Cl oder Br entstehen die analogen Cl- oder Br-Verbindungen. Eine intermediäre Verbindung von der Formel $[K_2Pt(CN)_4]_6J_2$ ist nicht darstellbar.

Kaliumplatincyanürcyanid $3K_2Pt(CN)_4 + KPt(CN)_4 + 6H_2O$ (Wilm, B. 1888. 1434) [vielleicht $7K_2Pt(CN)_4 + Pt(CN)_4$] bildet sich durch Einwirkung von HNO_3, H_2O_2, H_2SO_4 oder des galvanischen Stroms auf eine Lsg. von Kaliumplatincyanür; feine, haar- oder moosähnlich in einander verfilzte Kryst., welche abgesaugt, erst mit H_2O und dann mit Alk. gewaschen werden, oder dichte Gruppen resp. kryst. Krusten von braunen, glänzenden Nadeln. Gleicht in seinen Eigenschaften der Verbindung $[K_2Pt(CN)_4]_6Cl_2$.

---

[1]) Früher ist der Chlorgehalt dieser Verbindung übersehen und man schrieb $K_2Pt(CN)_5$.

Natriumplatincyanür $Na_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$; MG. 398,1; 100 Thle. enthalten 48,81 Pt, 11,55 Na; 12,03 C, 14,08 N und 13,53 H_2O; wird durch Zersetzung des Cu-Salzes mit überschüssigem Na_2CO_3 oder des Ba-Salzes mit Na_2SO_4 erhalten; grosse, lebhaft glänzende, monokline (Grailich, Kryst.-opt. Untersuchungen, Wien 1858) Kryst., in H_2O und Alk. lösl. (Schafařik, A. W. **17**. 57; Quadrat, A. **70**. 300).

Kaliumnatriumplatincyanür $KNaPt(CN)_4 + 3H_2O$ entsteht durch Zerlegung des Cu-Salzes mit einer Lsg. von $KNaCO_3$ (Martius l. c.). Vergl. auch Wilm (l. c.); prächtig orangefarbige Nadeln mit stahlblauem Reflex, monoklin (Grailich l. c.), ausserordentlich beständig. Das Krystallwasser entweicht bei 220°; das getrocknete Salz ist ausserordentlich hygroskopisch (Wilm l. c.).

Lithiumkaliumplatincyanür $LiKPt(CN)_4 + 3H_2O$ kryst. zwei- und eingliedrig (Schabus, A. W. **1850**. 569); Weselsky (l. c.) beschreibt $Li_2Pt(CN)_5 + 3H_2O$ (?).

Rubidiumplatincyanür, grünlichgelbe, schwach fluorescirende, monokline Prismen (Ditscheiner, A. W. **50**. 373).

Ammoniumplatincyanür $(NH_4)_2Pt(CN)_4 + 2H_2O$. Man sättigt Platincyanwasserstoffsäure mit NH_3 oder vermischt die Lsg. von Kaliumplatincyanür mit Ammoniumsulfat (Quadrat l. c.). Schafařik (l. c.) empfiehlt, die Lsg. des Ba-Salzes durch NH_3 und Ammoniumkarbonat zu zersetzen. Ueber andere Methoden der Darstellung vergl. Handwörterbuch, I. Aufl., 6. 579; Schwarzenbach (Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. **11**. 26; J. **1862**. 219). Das nach der Methode von Schafařik (l. c.) dargestellte Salz bildet citronengelbe, dünne Prismen mit prächtig blauem Farbenschiller, ist lösl. im gleichen Gewichte H_2O, leichter noch in absolutem Alk. Werden sehr konz. Lsgn. mit NH_3 versetzt im Wasserbade verdampft, so bilden sich farblose, durchsichtige Nadeln mit lasurblauem Schiller, welche an der Luft schnell gelb werden. Nach anderen Angaben ist das normale Salz farblos, wird aber an der Luft durch Verlust von NH_3 gelb. Das H_2O entweicht über H_2SO_4, sowie bei 150°. Ueber 300° tritt Zersetzung ein.

Ammoniumplatincyanürchlorid $(NH_4)_2Pt(CN)_4 . Cl_2 + 2H_2O$ wird durch Zersetzung des Ba-Salzes mit Ammoniumsulfat erhalten (Holst l. c.); fast farblose, schnell verwitternde, monokline Kryst. (Topsoë l. c.).

Ammoniumplatincyanürbromid $(NH_4)_2Pt(CN)_4 . Br_2$, in ähnlicher Weise erhalten; gelbe, trikline Kryst. (Topsoë, Holst).

$(NH_4)_2Pt(CN)_5$ wird durch Einwirkung von HNO_3 auf $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ erhalten (Weselsky l. c.).

Calciumplatincyanür $CaPt(CN)_4 + 5H_2O$, wie Ba-Salz darstellbar (Quadrat l. c.; Schafařik l. c.), kryst. rhombisch und besitzt ausserordentlichen Glanz und Reichthum der Farbe; stark diamagnetisch (Grailich l. c.), wird bei 100° rothbraun, dann blau (unter Verlust von 3 Mol. H_2O rosenroth, Schafařik), bei 180° gelb. Ueber Doppelverbindungen mit $CaCl_2$, mit Kaliumplatincyanür (monoklin) und mit Ammoniumplatincyanür (tetragonal) vergl. Quadrat (l. c.), Martius (l. c.), Grailich (l. c.).

Strontiumplatincyanür $SrPt(CN)_4 + 3H_2O$ (Schafařik l. c.) wird wie das Ba-Salz dargestellt; milchfarbige Tafeln oder farblose bis gelb-

liche, prismatische, rhombische Kryst. (Grailich l. c.), welche in der Richtung der Axen violett schimmern. Färbt sich über H_2SO_4 in 24 Stunden prachtvoll purpurviolett mit goldgrünem, metallischem Oberflächenschimmer, erlangt jedoch an der Luft durch Aufnahme von H_2O die frühere Farbe wieder. Wird bei 100° trübe, tief orangefarbig, bei 150° weiss und H_2O-frei.

Strontiumkaliumplatincyanür $SrK_2Pt_2(CN)_8 + 4H_2O$, gelb mit blauem Flächenschimmer (Martius l. c.), kryst. monoklin (Grailich l. c.).

Strontiumplatincyanürbromid $SrPt(CN)_4Br_2 + 7H_2O$ (Holst l. c.), grosse, tafelförmige Kryst., verliert das H_2O an der Luft.

Ueber $10\,\mathbf{SrPt(CN)_4} + \mathbf{SrPt(CN)_4.Br_2}$ siehe Holst (B. **1875**. 124).

Baryumplatincyanür $BaPt(CN)_4 + 4H_2O$. MG. 506,96; 100 Thle. enthalten 48,81 Pt, 11,55 Na, 12,03 C, 14,08 N und 13,53 H_2O. Man zersetzt das Cu-Salz mittelst Baryumhydroxyd (Quadrat, A. **63**. 164; **70**. 300) oder sättigt Wasserstoffplatincyanür mit $BaCO_3$ (Schafařik l. c.). Weselsky (J. pr. **103**. 506) leitet in ein inniges Gemisch von 2 Thln. $PtCl_2$ oder Wasserstoffplatinchlorid und 3 Thln. $BaCO_3$ mit 10 Thln. H_2O nahe bei der Siedehitze so lange HCN ein, als noch CO_2 entweicht. Aus der heiss filtr. Lsg. kryst. das Salz heraus und wird durch Umkryst. gereinigt. Tief citronengelbe, durchsichtige Kryst., welche auf den Prismenflächen violettblau schillern, in der Axenrichtung mit gelbgrüner Farbe durchsichtig sind. Verliert über H_2SO_4 die Hälfte des H_2O, färbt sich bei 140 bis 150° orange, mit einem Stich ins Braune, dann grün und zuletzt weiss. Das nach der Methode von Quadrat dargestellte Salz soll die Formel $Pt_5Ba_6(CN)_{22} + 22H_2O$ besitzen; es kryst. nach Schabus (A. W. **1850**. 569) monoklin; die Kryst. sind, in der Hauptaxe betrachtet, zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb, SG. 3,054, löst sich in 33 Thln. H_2O von 16°, leichter in heissem. Doppelsalze mit Kalium- und Rubidiumplatincyanür, beide monoklin, sind von Grailich (l. c.) und Ditscheiner (A. W. **50**. 373) dargestellt.

Baryumplatincyanürchlorid $BaPt(CN)_4.Cl_2 + 5H_2O$ (Holst l. c.) bildet sich durch Einwirkung von Cl auf die Br-Verbindung; schwach grüne, gelbe Tafeln, optisch einaxig, negativ, isomorph mit der Br-Verbindung (Topsoë l. c.).

Baryumplatincyanürbromid $BaPt(CN)_4.Br_2 + 5H_2O$ (Holst l. c.) entsteht durch direkte Vereinigung von Baryumplatincyanür mit Br_2; gelbe, an der Luft unveränderliche, trikline Kryst. (Topsoë l. c.), in H_2O und Alk. sehr llösl.

Baryumplatincyanürjodid, ebenso zu erhalten, ist sehr leicht zersetzbar und tief blau gefärbt.

Berylliumplatincyanür (Toscynsky, W. J. **1871**. 276; Ch. C. **1871**. 564) kryst. aus dem Gemische der Lsgn. von Kaliumplatincyanür und Berylliumsulfat. Unterhalb 30° H_2O-haltig und goldgelb, färbt sich bei 30° orange, in höherer T. roth und grün.

Magnesiumplatincyanür $MgPt(CN)_4 + 7H_2O$; MG. 448,24; 100 Thle. enthalten 43,34 Pt, 5,42 Mg, 10,68 C, 12,5 N und 28,05 H_2O. Man verdampft die gemischten Lsgn. von Kaliumplatincyanür und Magnesiumsulfat zur Trockniss und behandelt den Rückstand mit Alk. oder sättigt

Wasserstoffplatincyanür mit $MgCO_3$. Kryst. aus heiss ges. Lsg. in blutrothen Kryst. des tetragonalen Systems mit prachtvollem Farbenspiel, aus der Lsg. in heissem, absolutem Alk. in zarten, weissen, atlasglänzenden Kryst., welche bei Luftzutritt gelb werden und später karminrothe, goldglänzende Krystallkrusten bilden; durch Verdunsten der alk. Lsg. endlich an der Luft oder über H_2SO_4 in citronengelben Tafeln mit blauem Flächenschimmer. Letzteres Salz (welches die Erscheinung der Fluorescenz zeigt) enthält nur 6 Mol. H_2O (Weselsky; 5 Mol., Werther, J. pr. **76**. 186) und wird bei 100 bis 150° unter Verlust von 3 Mol. H_2O weiss; es kryst. auch aus der wässerigen, heissges. Lsg. nicht über 45 bis 50°. Das rothe Salz wird bei 150° unter Verlust von 5 Mol. H_2O farblos und bei 200 bis 300° völlig H_2O-frei und orangegelb.

Kaliummagnesiumplatincyanür $K_2MgPt_2(CN)_8 + 7H_2O$ (Richard und Bertrand, Bl. [2] **34**. 630; Hadow, Soc. **13**. 106; Grailich l. c.), im reflektirten Licht stahlblauglänzende (farblose, Richard und Bertrand) Kryst., welche bei 100° 5 Mol. H_2O verlieren und durch Umkryst. in die einzelnen Salze zerfallen.

Ammoniummagnesiumplatincyanür $(NH_4)_2MgPt_2(CN)_8 + 6H_2O$ (Ditscheiner l. c.), kirschrothe, fluorescirende Kryst. des rhombischen Systems.

Magnesiumplatincyanid $MgPt(CN)_5 + 7H_2O$ wird durch Einwirkung von HNO_3 auf Magnesiumplatincyanür erhalten (Weselsky l. c.).

Berylliummagnesiumplatincyanür $BeMgPt_2(CN)_{12} + 6H_2O$ (Toscynsky l. c.), farblose Kryst.

Zinkplatincyanür, unlösl., nicht näher untersucht.

Zinkplatincyanürammoniak $ZnPt(CN)_4 + 2NH_3 + H_2O$ entsteht aus Kaliumplatincyanür mit ammoniakalischer Lsg. von $ZnCl_2$ (Knop und Schnederman l. c.); farblose, verwitternde Kryst.

Zinkplatincyanürchlorid $ZnPt(CN)_4.Cl_2$, durch direkte Addition von Cl zu Zinkplatincyanür oder durch Zersetzung des Ba-Salzes mit $ZnSO_4$ erhalten, kryst. in Würfeln.

Zinkplatincyanürbromid $ZnPt(CN)_4Br$, schön gelb oder rothgelb (Blomstrand, J. pr. [2] 3. 207). Nach Holst (l. c.) kryst. es mit 5 Mol. H_2O und ist in H_2O wlösl.

Cadmiumplatincyanür $CdPt(CN)_4$, kryst. Niederschlag, gelblichweiss, mit blauem Flächenschimmer, färbt sich in der Wärme erst weiss und verglimmt alsdann. Durch Auflösen in NH_3 erhält man:

Cadmiumplatosamincyanid $Pt(NH_3)_2(CN)_2 + Cd(CN)_2 + H_2O$ in schönen, grossen Nadeln (Martius l. c.).

Cadmiumplatincyanürbromid $CdPt(CN)_4.Br_2 + 5H_2O$ (Holst l. c.), braungelbe Würfel, welche leicht nach den Würfelflächen spalten und verwittern.

Bleiplatincyanür $PbPt(CN)_4$ (Martius l. c.), gelblichweiss mit bläulichem Flächenschimmer, wird an der Luft erw., gelblich, dann weiss.

Bleiplatincyanürbromid $PbPt(CN)_4.Br_2 + H_2O$ (Topsoë l. c.; Naumann, J. pr. **37**. 465) wird durch Neutralisation des Wasserstoffplatincyanürbromids mit $PbCO_3$ erhalten; rothe, monokline Prismen.

Bleiplatincyanid $PbPt(CN)_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ erhielt Martius (l. c.) durch Oxydation von $PbPt(CN)_4$ mit HNO_3; prächtig mennigrothe (im reflek-

tirten Lichte tief lasurblaue) Kryst., welche bei 40° unter Verlust von etwas H_2O zinnoberroth, bei 50 bis 60° tief kirschroth, bei 200° unter Verlust des sämmtlichen H_2O fast weiss werden.

Thalliumplatincyanür $Tl_2Pt(CN)_4$ durch Wechselzersetzung zwischen Baryumplatincyanür und Tl_2SO_4, oder durch Sättigung von Wasserstoffplatincyanür mit Tl_2CO_3 erhalten; farblose Kryst.

Thalliumplatincyanürthalliumkarbonat $Tl_2Pt(CN)_4 + Tl_2CO_3$ aus Wasserstoffplatincyanür und überschüssigem Tl_2CO_3 erhalten; prachtvoll karmoisinrothe Prismen mit intensiv grünem Metallglanzschimmer, in heissem H_2O schwer, in kaltem H_2O unlösl. Die Lsg. in H_2O ist farblos und scheidet beim Erkalten das Salz nicht wieder aus; dasselbe lässt sich jedoch aus einer verd. Lsg. von Tl_2CO_3 ohne Veränderung umkryst. (Friswell, Soc. [2] 9. 461; A. **159**. 383; Friswell und Greenaway, Ch. N. **35**. 272).

Kupferplatincyanür $CuPt(CN)_4$, voluminöser, blauer (grüner bis bläulich-grüner) (Wilm, B. **1886**. 950) Niederschlag, welcher sich langsam absetzt und schwer auszuwaschen ist, gibt mit Alkalien CuO, mit H_2S CuS [und $H_2Pt(CN)_4$] (Quadrat l. c.). Aus der Lsg. in NH_3 kryst. verschiedene Verbindungen mit NH_3 (Handwörterbuch I. Aufl. l. c.).

Silberplatincyanür $Ag_2Pt(CN)_4$, flockiger, weisser, am Lichte sich nicht schwärzender Niederschlag (Quadrat l. c.).

Silberplatincyanürammoniak $Ag_2Pt(CN)_4 + 2NH_3$ erhält man nach Knop und Schnedermann (l. c.), wenn die Lsg. von Kaliumplatincyanür mit einer ammoniakalischen Lsg. von Ag_2CO_3 vermischt wird; farblose oder gelbliche Schuppen.

Mercuroplatincyanür $Hg_2Pt(CN)_4$, durch Vermischen der Lsg. von Kaliumplatincyanür mit $HgNO_3$ erhalten; ist letzteres im Ueberschuss, so fällt schön blaues $5Hg_2Pt(CN)_4 + 2HgNO_3 + 10H_2O$. Durch Waschen mit heissem H_2O wird die letztere Verbindung zerlegt und wieder weiss (Rammelsberg, P. A. **73**. 116). Mit $HgCl_2$ gibt Kaliumplatincyanür einen weissen, in HCl lösl., in H_2O und HNO_3 unlösl. Niederschlag.

Yttriumplatincyanür $Y_2Pt_3(CN)_{12} + 21H_2O$, rhombisch, isomorph dem Er-Salz, SG. 2,376 (Topsoë l. c.; Cleve, B. **1873**. 1467 [Corr.]).

Lanthanplatincyanür $La_2Pt_3(CN)_{12} + 18H_2O$, isomorph dem Ce- und Di-Salz, monoklin, verliert über H_2SO_4 9 Mol. H_2O (13 Cleve, Bl. [2] **21**. 198; C. r. **91**. 381), im Vakuum 15 Mol. (Czudnowitz, J. pr. **80**. 16; Topsoë l. c.) und bei 100 bis 110° 14 Mol. (Cleve l. c.). SG. 2,626.

Cerplatincyanür $Ce_2Pt_3(CN)_{12} + 18H_2O$ aus Baryumplatincyanür und Cersulfat erhalten, dem vorigen isomorph und ähnlich, schön gelb, stark fluorescirend mit lasurblauem Flächen- und zeisiggrünem Axenschimmer, SG. 2,657 (Czudnowitz l. c.; Topsoë l. c.; Jolin, Bl. [2] **21**. 535).

Didymplatincyanür $Di_2Pt_3(CN)_{12} + 18H_2O$, schmutziggelb, mit bläulichem Reflex, färbt sich an der Luft roth und verliert allmählich, indem es gelb oder weiss wird, 14 Mol. H_2O. SG. 2,679, sonst

dem Ce- und La-Salz ähnlich und isomorph (Topsoë l. c.; Cleve l. c.).

Erbiumplatincyanür $Er_2Pt_3(CN)_{12} + 21 H_2O$, rhombisch, isomorph dem Y-Salz, dunkelroth mit lebhaft grünem Glanz, SG. 2,62 (Topsoë l. c.; Cleve, C. r. **91**. 381).

Aluminiumplatincyanür $Al_2Pt_3(CN)_{12}$ (Quadrat l. c.) durch Wechselzersetzung des Kaliumplatincyanürs mit Aluminiumsulfat erhalten; gelbe, sternförmig gruppirte, sehr zerfliessliche Kryst., welche sich bei 100° rothbraun färben und höher erh. wie Zunder verbrennen.

Aluminiumplatincyanürbromid $Al_2Pt_3(CN)_{12}.Br_2 + 22 H_2O$ (Holst l. c.), durch Wechselzersetzung des Ba-Salzes mit Aluminiumsulfat erhalten; rhombische, zerfliessliche Tafeln.

Manganplatincyanür nicht näher untersuchter Niederschlag.

Manganplatincyanürchlorid $MnPt(CN)_4.Cl_2 + 2 H_2O$ (Holst l. c.), kryst., weisses Pulver, sehr lösl. in H_2O und Alk.

Manganplatincyanürbromid $MnPt(CN)_4.Br_2 + 2 H_2O$ kryst. mit 5 Mol. H_2O regulär, spaltbar nach den Würfelflächen.

Ferroplatincyanür, bläulichweisser Niederschlag.

Ferriplatincyanid, fleischfarbiger Niederschlag, welcher sich an der Luft theilweise grün färbt (Quadrat l. c.).

Kobaltplatincyanür, nicht näher untersuchter Niederschlag.

Kobaltplatincyanürbromid $CoPt(CN)_4.Br_2 + 5 H_2O$ (?) (Holst l. c.). kleine, röthliche, wlösl. Würfel.

Nickelplatincyanür, nicht näher untersuchter Niederschlag.

Nickelplatincyanürammoniak $NiPt(CN)_4 + 2 NH_3 + H_2O$ stellte Knop und Schnedermann (l. c.) dar durch Fällung des Kaliumplatincyanürs mit einer zur Ausfällung nicht hinreichenden Menge von in NH_3 gelöstem Nickelhydroxyd; violette, nadelförmige Kryst.

Platinsulfocyanür $Pt(CN)_2S_2$ ist nicht mit Sicherheit bekannt, wohl aber einige Doppelverbindungen desselben.

Wasserstoffplatinsulfocyanür $2 HCNS + Pt(CNS)_2$ wird erhalten, wenn die Ba-Verbindung durch die äquivalente Menge von H_2SO_4 zersetzt wird. Die Lsg. zersetzt sich während des Eindampfens, selbst im Vakuum.

Kaliumplatinsulfocyanür, im luftleeren Raum getrocknet, $2 KCNS + Pt(CNS)_2$ kryst. aus der Lsg. von $PtCl_2$ oder besser Kaliumplatinchlorür in einer warmen Lsg. von KCNS beim Erkalten langsam und wird durch Umkryst. aus starkem Alk. und dann aus H_2O gereinigt. Sternförmig gruppirte, sechsseitige Säulen, welche sich bei 15,5° in 2,5 Thln. H_2O lösen, leichter in heissem H_2O und warmem Alk. lösl. Die Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen blassgelben, mit Cu-Salzen einen dunkelbraunrothen, und mit basischem Bleiacetat einen gelben Niederschlag, wird nicht gefällt durch Quecksilberoxydulnitrat, Bleinitrat oder Eisenoxydulsulfat.

Silberplatinsulfocyanür $2 AgCNS + Pt(CNS)_2$ wird aus der Lsg. des vorigen Salzes durch $AgNO_3$ gefällt; blassgelb.

Platinsulfocyanid $Pt(CNS)_4$ ist nicht im freien Zustande bekannt, wohl aber in Verbindung mit andern Sulfocyaniden. Die Doppelsalze sind sämmtlich blassgelb bis tiefroth, sehr leicht entzündlich

und verbreiten, wenn gelinde erh., einen eigenthümlichen Geruch. Der S in diesen Verbindungen wird bei Gegenwart von H_2O mit grosser Leichtigkeit zu H_2SO_4 oxydirt. Ueber die Einwirkung von NH_3 auf die Doppelsalze siehe Platinbasen (Buckton, Soc. Qu. J. 7. 22; J. pr. **64**. 65).

Wasserstoffplatinsulfocyanid $2HCNS + Pt(CNS)_4$ wird erhalten, wenn die heisse, konz. Lsg. von Bleisulfocyanid durch verd. H_2SO_4 zersetzt wird. Die Lsg. zersetzt sich während des Eindampfens.

Kaliumplatinsulfocyanid $2KCNS + Pt(CNS)_4$. Die Lsg. von 5 Thln. reinem, geschmolzenem KCNS wird mit 4 Thln. trockenem K_2PtCl_6 bei einer unter dem Sied. liegenden T. erwärmt. Aus der heiss filtr. und erkalteten Lsg. kryst. das Salz heraus, welches durch Umkryst. aus Alk. gereinigt wird; schön karmoisinrothe, parallel einer Fläche abgeplattete Octaëder, SG. bei 19° 2,37, bei 18° 2,342 (Clarke, Am. [3] **14**. 281), lösl. in 12 Thln. H_2O von 15°, viel leichter in heissem H_2O und heissem Alk.; verbrennt gelinde erw., mit blauer Flamme. Die Lsg. röthet nicht Eisenoxydsalze; das Gemisch der Lsgn. zersetzt sich jedoch beim Kochen. H_2S fällt PtS_2.

Kaliumplatinsulfocyanid $2KCNS + Pt(CNS)_4 + 2H_2O$ erhielt Wyrubow (A. ch. [5] **10**. 109) bei Anwendung einer 10%igen Schwefelcyankalium-Lsg.; hellrothe, schnell verwitternde, monokline Kryst.

Natriumplatinsulfocyanid durch Zersetzung der Pb-Verbindung mit Na_2SO_4 darstellbar; granatrothe Tafeln.

Ammoniumplatinsulfocyanid $2NH_4CNS + Pt(CNS)_4$ wird durch Doppelzersetzung der Lsgn. von Kaliumplatinsulfocyanid und Ammoniumsulfat oder nach Skey (Ch. N. **30**. 25) durch freiwilliges Verdampfen der gemischten Lsgn. von Ammoniumplatinchlorid und Rhodanammonium erhalten; durch Umkryst. aus heissem Alk. und dann aus H_2O wird es gereinigt. Karmoisinrothe, hexagonale (reguläre? siehe K-Salz) Tafeln. Die Lsg. zersetzt sich in der Siedehitze.

Strontiumplatinsulfocyanid $Sr(CNS)_2 + Pt(CNS)_4$, dunkelrothe, tafelartige, unsymmetrische, monokline Kryst. (Grailich, Kryst.-opt. Untersuchungen S. 124).

Baryumplatinsulfocyanid $Ba(CNS)_2 + Pt(CNS)_4$ durch Auflösen von 9 Thln. des K-Salzes in einer wässerigen Lsg. von 4 Thln. $BaCl_2$, Verdampfen der Lsg. und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alk., tiefrothe, rhombische (Grailich l. c.) Säulen oder Platten.

Bleiplatinsulfocyanid $Pb(CNS)_2 + Pt(CNS)_4$ wird aus konz. Lsgn. von neutralem Bleiacetat durch Kaliumplatinsulfocyanid gefällt; schön goldgelbe, hexagonale Blättchen, welche in Alk., weniger in kaltem H_2O lösl. sind und durch heisses H_2O leicht zersetzt werden unter Bildung von $PbSO_4$ und HCNS.

Bleiplatinoxysulfocyanid $Pb(CNS)_2 + Pt(CNS)_4 + PbO$ durch basisches Bleiacetat gefällt; prachtvoll rother Niederschlag, leicht in Essigsäure und HNO_3 lösl.

Kupferplatinsulfocyanid, in der Kälte ziegelrother, nach dem Kochen der Flüss. schwarzer Niederschlag; in NH_3 mit grüner Farbe lösl.

Silberplatinsulfocyanid $2AgCNS + Pt(CNS)_4$ fällt aus der Lsg. des K-Doppelsalzes durch $AgNO_3$; schwer, käsig, tief orangeroth, schrumpft,

in H_2O gekocht, zu einer zähen, klebrigen Masse zusammen, welche in der Kälte wieder erhärtet. In gelinder Hitze bläht sich das trockene Salz auf und verbrennt unter Luftzutritt mit blauer Flamme; löst sich, frisch gefällt, in kaltem NH_3, die Lsg. zersetzt sich in der Wärme. Mit 2 Mol. K(CN)S bildet es eine kryst. Doppelverbindung, welche durch viel H_2O in Schwefelcyansilber und sich lösendes Kaliumplatinsulfocyanid zersetzt wird.

Mercuroplatinsulfocyanid $2HgCNS + Pt(CNS)_4$, käsiger, orangefarbiger Niederschlag, welcher in der Siedehitze gelb wird; schwillt bei 140 bis 150° zu einer eigenthümlichen, metallischen, baumartig verzweigten Masse unter Entwickelung eines selbstentzündlichen Gases an, verbrennt bei höherer T. unter Ausstossung von Hg-Dämpfen wie Zunder und hinterlässt metallisches Pt.

Ferroplatinsulfocyanid $FeCNS_2 + Pt(CNS)_4$ ist ein schwarzer, mikrokryst. Niederschlag, in verd. Säuren unlösl.

Ferriplatinsulfocyanid fällt erst in der Siedehitze aus.

Platinselenocyanat $Pt(CNSe)_4 + 2KCNSe$ bildet sich, wenn eine alkoholische Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit einer solchen von Selencyankalium vermischt wird; schuppenförmige oder sechsseitige Tafeln, welche im reflektirten Lichte schwarz, im durchgehenden roth erscheinen. SG. bei 10,2° 3,377 (Clarke und Dudley, B. **1878**. 1325).

Platin und Silicium.

Platinsilicium. Pt und Si vereinigen sich in wechselnden Verhältnissen; es sind beschrieben die Verbindungen: $PtSi_{12}$, Pt_4Si_3, Pt_2Si und Pt_3Si_2. Diese sind schmelzbar, sehr spröde und leicht zerreiblich (Winkler, J. pr. **91**. 203; Guyard, Bl. [2] **25**. 510; Colson, C. r. **94**. 26; vergl. auch Boussingault, C. r. **82**. 591; Schützenberger und Colson, C. r. **94**. 1710).

Platin und Zinn.

Platinoxydulzinnoxydulstannat $Pt_2Sn_6O_{12}$ entsteht nach Schneider (P. A. **136**. 105), wenn Platinchloridlsg. (0,01 g Pt in 1 ccm) mit mässig konz. Lsg. von $SnCl_2$ in HCl (auf 1 Mol. Pt ca. 3 Mol. $SnCl_2$) versetzt wird. Die Flüss. wird bei Luftabschluss allmählich dunkler braun und gibt nach 12 Stunden auf Zusatz von NH_3 einen braunen Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Durch Behandlung mit NaOH erhält man einen schwarzen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $Na_2Pt_2Sn_2O_6$, Platinoxydulnatriumstannat. Ueber Platinzinnverbindungen vergl. auch Legirungen.

Platin und Natrium.

Natriumplatinat entsteht, wenn man 15 g eines Gemisches gleicher Theile NaOH und NaCl zwei Stunden lang im Platintiegel bis zum S. des Cu erh.; bessere Ausbeute gibt ein Zusatz von Platinschwamm. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nach Umständen verschieden (G. Rousseau, C. r. **109**. 144).

$Na_2O(PtO_2)_3 + 6H_2O$ scheidet sich aus dem Gemische der Lsgn. von Wasserstoffplatinchlorid und Natriumcarbonat nach mehrtägigem Stehen, besonders in der Wärme aus; llösl. in verd. Säuren, selbst in Essigsäure.

Platin und Baryum.

Baryumplatinat entsteht, wenn man in einem Platintiegel ein Gemenge von gleichen Theilen $BaCl_2$ oder $BaBr_2$ und Barythydrat auf 1100° erh. Bessere Kryst. werden in folgender Weise erhalten: Man bringt in einen Platintiegel 10 g Aetzbaryt und soviel H_2O, dass ein Brei entsteht. Hierzu setzt man 1 g Wasserstoffplatinchlorid, entwässert das Gemisch vorsichtig, setzt $BaCl_2$ oder $BaBr_2$ hinzu und erh. bis zum S. des Cu. Je nach der Menge des Aetzbaryts erhält man verschieden zusammengesetzte Präparate; bei 50 bis 60% entsteht nach zwei- bis dreistündigem Glühen kryst. $2PtO, 3BaO$; die Kryst. sind unlösl. in verd. Essigsäure, lösl. in HCl (G. Rousseau l. c.). Eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid gibt mit überschüssigem Aetzbaryt im Sonnenlichte gelbes $PtBaO_3 + 4H_2O$ (Topsoë l. c.); nach Johannsen (A. **155**. 204) $3PtBaO_3 + BaCl_2 + PtCl_2O + 11H_2O$. Ist Wasserstoffplatinchlorid im Ueberschuss, so entsteht ein dunkler Niederschlag $4PtBaO_3 + PtBaCl_6 + 13H_2O$.

Platin und Calcium.

Kalkwasser gibt mit H_2PtCl_6 im Sonnenlicht fast weisses $PtCaO_3 + PtCl_2O + CaO + 7H_2O$ (Herschel's Salz).

Platin und Bor.

Platinbor Pt_2B_3. Man schmilzt Pt und amorphes B unter einer Decke von Borax zusammen; es bilden sich kleine Kugeln einer Verbindung von B mit Pt, welche nach nochmaligem Zusatze von B und Borax in einem Kohlentiegel im starken Koaksfeuer zu einer einzigen wohlgeflossenen Masse zusammengeschmolzen werden. Sehr spröde, von der Farbe des Pt und blätterig-kryst. Bruch; in einer Vertiefung waren deutlich ausgebildete Würfel erkennbar. SG. 17,32 (Descotils, A. ch. **67**. 88; Deville und Wöhler, J. **1856**. 279; Martius, A. **109**. 79).

Platin und Molybdän.

Natriumplatinmolybdat $10MoO_3, PtO_2, 4Na_2O + 29H_2O$, durch Kochen von Platinhydroxyd mit einer Lsg. von saurem Natriummolybdat erhalten; bernsteingelbe, tafelartige Kryst.; llösl. in H_2O. Die Lsg. gibt Niederschläge mit den Salzen der schweren Metalle und Alkaloide. Das Ag-Salz ist blassgrünlich und kryst.; es liefert mit HCl Platinmolybdänsäure (Gibbs, B. **1877**. 1384).

Platin und Wolfram.

Natriumplatinwolframat $10WO_3, PtO_2, 4Na_2O + 25H_2O$ entsteht beim Kochen von Platinhydroxyd mit einer Lsg. von saurem Natriumwolframat. Die grüne Lsg. wird durch Konzentration roth. Schöne, olivengrüne (oder honiggelbe, diamantglänzende) Kryst., llösl. in H_2O. Die Lsg. gibt mit den Salzen der schweren Metalloxyde und Alkaloide flockige oder undeutlich kryst. Niederschläge.

In gleicher Weise werden das K-Salz $10WO_3, PtO_2, 4K_2O + 9H_2O$ und das NH_4-Salz $10WO_3, PtO_2 + 4(NH_4)_2O + 12H_2O$ erhalten. Durch Einwirkung von HCl auf das Ag-Salz bildet sich Platinwolframsäure (Gibbs l. c.).

Platinlegirungen.

Pt vereinigt sich mit fast allen anderen Metallen zu Legirungen. Einige derselben, welche konstante Zusammensetzung besitzen, sind als chemische Verbindungen aufzufassen. Ueber Platinarsen und Platinantimon siehe oben.

Platinzinn Pt_2Sn_3 bildet sich, wenn Pt mit Sn zusammengeschmolzen und die erkaltete Masse mit HCl digerirt wird; schöne Kryst., Würfel oder Rhomboëder (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 385).

$PtSn_4$ bleibt zurück, wenn eine 2% Pt enthaltende Legirung von Pt und Sn mit verd. HCl behandelt wird. Glänzende Blättchen, welche man leicht von der nicht angegriffenen Masse loslösen kann, und welche sich in Berührung mit verd. HCl nach längerer Zeit, mit konz. sofort in schwarze, graphitartige Blättchen verwandeln. Letztere enthalten ausser Pt und Sn auch O und H, von letzterem um so weniger, je länger die Einwirkung der Säure gedauert hat; sie erhitzen sich mehr oder weniger in H und bringen Knallgas zur Explosion. Im luftleeren Raum erh., verlieren sie H_2O und verpuffen alsdann, ohne dass O entweicht (Debray, C. r. **104**. 1470, 1577). Nach Schützenberger (C. r. **98**. 985) enthält dieser Rückstand auch Cl und liefert, mit heissem, verd. NH_3 behandelt, $Pt_2Sn_3O_4H_2$, welches, in trockenem O erh., sich in schwarzes $Pt_2Sn_3O_3$ verwandelt, in trockenem H geglüht, Pt_2Sn_3

hinterlässt; letzteres nimmt, im O-Strom geglüht, wieder 3 At. O auf und bildet $Pt_2Sn_3O_3$.

Sn_3Pt_4 erhielten Lévy und Bourgeois (C. r. **94**. 1365), indem sie eine Verbindung von SnO_2 und PtO_2 (letztere wurde erhalten, als SnO_2 mit 4 Thln. Na_2CO_3 im Platintiegel bei Weissgluth zusammengeschmolzen wurde) im H-Strom glühten und nachher mit HCl behandelten. Glänzende Lamellen mit schwarzem Reflex.

Mit **K** und **Na** legirt sich Pt bei höherer T. (V. Meyer, B. **1880**. 392).

Platinzink Pt_2Zn_3 bleibt ungelöst, wenn eine Legirung des Pt mit überschüssigem Zn mit HCl behandelt wird (Frémy, A. ch. [3] **31**. 478; vergl. auch Debray, C. r. **104**. 1577).

Platinblei PtPb bildet sich, wenn Pt mit einem kleinen Ueberschusse von Pb unter einer Decke von Borax zusammengeschmolzen und die erhaltene Legirung gepulvert und durch Essigsäure bei Luftzutritt vom Pb-Ueberschuss befreit wird. Stahlgraues Pulver, SG. 15,736, schmilzt leicht und erstarrt zu einer wismuthähnlichen, kryst., sehr spröden Metallmasse (Bauer, B. **1870**. 836; **1871**. 449).

Deville und Debray (A. ch. [3] **56**. 385) beschreiben eine sehr harte, spröde, erst bei Ag-Schmelzhitze schmelzende Legirung, welche 78,3 Thle. Pt und 21,7 Thle. Pb enthält. Dieselben (C. r. **90**. 1195) geben an, dass bei Behandlung einer Platinbleilegirung mit HNO_3 eine Legirung mit 11% Pb zurückbleibt.

Platinkupfer. 1/26 Thl. Pt verleiht dem Cu eine rosenrothe Farbe und feinkörnigen Bruch; eine Legirung aus 16 Thln. Cu, 1 Thl. Pt und 1 Thl. Zn soll dem 16karätigen Golde ähnlich sein.

Behandelt man die Legirung des Pt mit Cu mit HNO_3, so bleibt ein schwärzlicher, explosiver Rückstand, welcher Cu, N und O enthält (Debray, C. r. **104**. 1470).

Platinsilber ist schwerflüssig, wenig geschmeidig.

Platinquecksilber entsteht, wenn man Platinschwamm mit Hg bei mässiger Wärme zerreibt, oder Hg resp. Natriumamalgam in eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid bringt. Platinblech legirt sich nur mit Hg, wenn es zuvor mit kochender HNO_3 gereinigt und bis zur Weissglut erh. worden (Krouchkoll, J. de phys. [3] **3**. 139; B. **1881**; R. S. 162), oder mit CrO_3 (Skey, Ch. N. **22**. 282) behandelt worden ist. Nach Casanova (Am. **6**. 540) soll sich auch Platinblech mit Hg leicht amalgamiren, wenn das Hg mit verd. H_2SO_4 oder HCl übergossen und das Pt zugleich mit einigen Stücken Zn hineingebracht wird.

Die Legirung mit 13,46% Pt ist weich und nimmt durch Reiben Glanz an, die mit 25,8% ist fest, dunkelgrau und nicht glänzend. Unter sehr starkem Druck lässt sich ein Amalgam mit ca. 30% Pt erhalten (Joule, Soc. [2] **1**. 378).

Platineisen. Das natürliche Platinerz ist im Wesentlichen Platineisen. Deville und Debray (C. r. **89**. 587) haben durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Pt, 10 Thln. Pyrit und 1 Thl. Borax während 8 bis 10 Stunden bei lebhafter Rothglut eine nichtmagnetische Legirung mit 11% Fe erhalten.

Eine Legirung mit 16,87% Fe hat das SG. 15,7 und ist stark magnetisch. Grössere Mengen Fe geben zwar magnetische, aber nicht polare Legirungen (Daubrée, C. r. **80**. 526).

Eine Legirung von gleichen Theilen Pt und Stahl, welche schöne, dauerhafte Politur annimmt, wird für die Anfertigung von Metallspiegeln empfohlen (Mon. scient. **1868**. 431).

Platinnickel ist schmelzbar, blassgelb, magnetisch und sehr politurfähig (Deville und Debray. A. ch. **1859**. 611).

Eine Legirung von 120 Thln. Messing, 60 Thln. Nickel und 5 bis 10 Thln. Pt wird als unoxydirbar empfohlen (Hélouis, B. **1873**. 42).

Platingold ist von Dodé (B. **1873**. 1273) zur Herstellung von Pt-Spiegeln empfohlen.

Philipp.

Ruthenium.

Ru; AG. 103,5.

Geschichtliches. Nachdem Osann bereits 1828 auf die Existenz noch anderer Metalle in den Platinerzen hingewiesen hatte, wurde Ru 1845 von Claus entdeckt (J. pr. **34**. 137, 420; **39**. 88; A. **56**. 257; **59**. 234; Ch. C. **1859**. 961; **1860**. 674; **1862**. 121, 129; P. A. **13**. 435).

Vorkommen. Findet sich in den Platinerzen, im Osmiumiridium (siehe die Zusammensetzung beim Os), sowie als Schwefelruthenium im Laurit (Borneo, Oregon), der nach Wöhler $(Ru.Os)_2S_3$ zu sein scheint (A. **151**. 374; J. pr. **98**. 226; v. Waltershausen, A. **139**. 116).

Darstellung. 1. 1 Thl. Pt-Rückstände werden mit 2 Thln. KNO_3 im hessischen Tiegel bei starker Weissglut geschmolzen. Die Schmelze wird mit H_2O ausgelaugt und aus der orangegelben Lsg. durch HNO_3 sammetschwarzes Rutheniumoxydkalium, das aber noch viel Kieselsäure enthält, gefällt. Der Niederschlag wird in HCl gelöst, die Lsg. zur Trockne eingedampft und in H_2O gelöst. Durch Zusatz von KCl wird reines Kaliumrutheniumchlorid erhalten (Claus, Petersb. akad. Bull. **3**. 353; P. A. **65**. 200; J. pr. **42**. 364). — 2. Man erh. ein Gemenge von Osmiumiridium und verknistertem NaCl zum schwachen Glühen in einem langsamen, ungetrockneten Cl-Strom (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **4**. 467; Schneider, A. Suppl. **5**. 267; Wöhler, P. A. **31**. 161), zieht das aufgeschlossene Osmiumiridium mit kaltem H_2O aus, versetzt die konz. braunrothe Lsg. mit einigen Tropfen NH_3 und erw. Es scheidet sich schwarzbraunes Rutheniumsesquihydroxyd $Ru_2(OH)_6$ und Osmiumhydroxyd $Os(OH)_2$ aus, welches mit HNO_3 dest. wird, bis alles Os als Ueberosmiumsäure übergegangen. Der Rückstand wird zur Trockene eingedampft, im Silbertiegel mit KOH geschmolzen und die Schmelze in H_2O gelöst. Die Lsg. wird mit HNO_3 neutralisirt, wobei sich $Ru_2(OH)_6$ abscheidet, das schliesslich durch Erhitzen im H-Strom zu Metall reduzirt wird (Claus, A. **59**. 234; N. Petersb. akad. Bull. **2**. 166). — 3. Man schmilzt 90 g gepulvertes Osmiumiridium mit 180 g KNO_3 und 90 g KOH längere

Zeit bei starker Rothglut, behandelt die Schmelze mit H_2O und erhält nach dem Absitzen eine tief orangefarbene Lsg. (Claus, Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle 6 und 7; N. Petersb. akad. Bull. **4**. 469, 475; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **31**. 68). Man neutralisirt weiter mit sehr verd. HNO_3, wobei sich sammtschwarzes $Os(OH)_2$ und $Ru_2(OH)_6$ abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltr. und ausgewaschen. Zur Entfernung des Os kocht man in einer Retorte mit 2 Thln. HCl und 2 Thln. HNO_3, bis der Rückstand dickflüssig geworden und alles Os als Ueberosmiumsäure überdest. ist. Der Rückstand, $RuCl_2$ neben Ru_2Cl_6, wird in wenig siedendem H_2O gelöst und mit NH_4Cl versetzt. Nach dem Erkalten fällt das als Ru_2Cl_6 vorhanden gewesene Ru in Form von braunem $4NH_4Cl.Ru_2Cl_6$ aus; das als $RuCl_2$ vorhandene Ru wird nach Abfiltr. des braunen Salzes und nach Hinzufügung grösserer Mengen NH_4Cl als tief rothgefärbtes Ammoniumrutheniumchlorid $(NH_4)_2RuCl_6$ erhalten. Die Flüss., aus welcher der schwarze Niederschlag von Osmiumhydroxyd und Rutheniumsesquihydroxyd gefällt wurde, enthält neben Ueberosmiumsäure OsO_4 viel Ueberrutheniumsäure RuO_4 und Rutheniumoxyd RuO. Man dest. mit HCl bis zur vollständigen Vertreibung der OsO_4, dampft den Rückstand ein und lässt die grössere Menge von KNO_3 auskryst. Um die freie Säure zu beseitigen, dampft man zur Trockne ein, löst den Rückstand in H_2O, fällt durch Schwefelammonium und darauf durch Zusatz von Säure Schwefelruthenium, welches man durch Rösten oder HNO_3 in Sulfat überführt (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 99; **4**. 471, 476; Carey, Lea, Sill. Am. J. [2] **38**. 83). — 4. Da Rutheniumoxyd RuO flüchtig ist, so kann man es auch erhalten durch Rösten von Osmiumiridium an der Luft oder im O-Strom (Berzelius, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1828**. 57; Frémy, A. ch. [3] **44**. 389; Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 402). — 5. Behandelt man ein Gemenge von Ru, Rh und Pt mit NaCl und Cl (wie in 2), löst die Schmelze in H_2O, setzt KNO_3 und Na_2CO_3 bis zur neutralen Reaktion hinzu und verdampft zur Trockne, so kann man aus dem Rückstande mit absolutem Alk. das salpetrigsaure Rutheniumsesquioxydkalium ausziehen. Unter Zusatz von H_2O dest. man den Alk. ab und fügt HCl hinzu; man erhält eine rosenrothe Lsg. von Kaliumrutheniumchlorid. Mit NH_4Cl-Lsg. verdampft man zur Trockne, behandelt mit wenig H_2O, wodurch die Alkalichloride entfernt werden, und erhält einen zum grössten Theil aus Ammoniumrutheniumchlorid bestehenden Rückstand, welcher durch Kochen mit NH_3 in Ruthenodiammoniumchlorid verwandelt wird. Die orangegelbe Lsg. wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in siedendem H_2O gelöst und durch $HgCl_2$ als gelbes Ruthenodiammoniumquecksilberchlorid gefällt. Nach dem Umkryst. aus H_2O liefert das Salz beim Glühen Ru (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 355, 349). Statt mit KNO_3 kann die Trennung auch mit Luteokobaltchlorid ausgeführt werden (Gibbs l. c. **37**. 58, 61). — 6. 1 Thl. Osmiumiridium wird, nachdem mit Zn geschmolzen war, um in geigneter Weise pulvern zu können, mit 3 Thln. Baryumsuperoxyd, 1 Thl. Baryumnitrat vermischt und 1 Stunde auf etwa 900° erh. Man erhält eine schwarze Masse, die fein gepulvert in eine Mischung von 20 Thln. H_2O und 10 Thln. HCl unter Kühlung eingetragen wird. Schliesslich fügt man 1 Thl. HNO_3 und 2 Thle. H_2SO_4 hinzu, schüttelt gut durch, lässt abhitzen und dekantirt vom $BaSO_4$ ab. Durch Dest.

entfernt man das Os, dampft den Rückstand ein, versetzt mit 3 Thln. NH_4Cl und einigen Tropfen HNO_3, trocknet bei 100°, wäscht mit NH_4Cl-haltigem H_2O und schmilzt mit 2 Thln. KNO_3 und 2 Thln. KOH im Silbertiegel bei dunkler Rothglut ca. 1 Stunde. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in H_2O und setzt HNO_3 bis zum Verschwinden der gelben Farbe hinzu. Das sich absetzende Rutheniumsesquihydroxyd $Ru_2(OH)_6$ wird schliesslich durch Schmelzen im Knallgasgebläse gereinigt (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 406). — 7. Reines Ru soll erhalten werden, wenn man Osmiumiridium im O-Strom erh. und so von jeder Spur Os befreit, mit Na_2CO_3 und KNO_3 zusammenschmilzt, in H_2O löst und die orangegelbe Lsg. nach dem Sättigen mit Cl im Cl-Strom auf dem Wasserbade dest., wobei Ueberrutheniumsäure kryst. erhalten wird. Man löst die erhaltene Säure in Kalilauge, behandelt mit Alk. und reduzirt das gewonnene Rutheniumoxyd durch Leuchtgas. Schmilzt man es im Kohlentiegel mit der fünfbis sechsfachen Menge Sn, so kryst. aus der Legirung reines Ru (Deville und Debray, C. r. **83**. 926). Weitere Methoden, die ebenfalls von den Platinerzrückständen, bezw. vom Osmiumiridium ausgehen, siehe Frémy (C. r. **38**. 1008; A. ch. [3] **44**. 385; J. **1854**. 367; **1855**. 444), Wilm (B. **1883**. 1524; Bl. [2] **34**. 679; J. **1880**. 1196), Forster (Fr. **5**. 117), Martius (Cyanverbindungen der Platinmetalle, 1860), Bunsen (A. **146**. 265).

Eigenschaften. Dunkelgraues bis schwarzes Pulver oder glänzende, eckige, poröse Stücke (Darstellungsmethode 1); es ist hart, spröde, lässt sich pulverisiren, nächst dem Os das strengflüssigste der Pt-Metalle. Das im Knallgasgebläse geschmolzene Metall besitzt SG. 11,0 bis 11,4 (Deville und Debray l. c.), das kryst. Ru SG. 12,261 bei 0°, das poröse nicht geschmolzene SG. 8,6. Ausdehnungskoeffizient bei 40° = 0,00000963, Zuwachs für 1° in Hundertmilliontel 2,81, Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100° = 0,000991 (Fizeau, C. r. **68**. 1125; P. A. **138**. 26). S. = 1800 (?) Pictet (C. r. **1879**. 88), spez. Wärme = 0,0611 (T. 0° bis 100°) Bunsen (P. A. **141**. 1). Beim Schmelzen oxydirt sich ein Theil des Ru, der sich unter Verbreitung eines an Ueberosmiumsäure erinnernden Geruches verflüchtigt; es zeigt gleiches Spratzen beim Schmelzen wie Pt. In Säuren ist Ru sehr wlösl., selbst Königswasser zeigt geringe Einwirkung. In der oxydirenden Knallgasflamme brennt es unter Funkensprühen mit russender Flamme (Deville und Debray, B. **8**. 339). Schmelzen mit KOH wirkt oxydirend, Zusatz von KNO_3 und Kaliumchlorat befördert die Oxydation. In der Hitze ist die Schmelze schwarzgrün, beim Erkalten färbt sie sich orangegelb durch Aufnahme von H_2O. Die orangegelbe Lsg. in H_2O färbt die Haut schwarz.

Die Lsg. des Sesquichlorides, sowie seiner Verbindungen mit Alkalimetallchloriden, scheiden beim Erhitzen oder längeren Stehen einen schwarzen, voluminösen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung, vermuthlich ein Oxychlorid, ab, der in der Flüss. suspendirt, dieselbe stark färbt. 1 Thl. Ru färbt ca. 100000 Thle. H_2O noch deutlich (Claus, P. A. **65**. 215; Beitr. 33). H_2S fällt meist erst nach längerem Einleiten oder Erwärmen braunes Schwefelruthenium, von dem ein Theil mit rother Farbe gelöst bleibt, bei Anwendung von Rutheniumchlorür färbt

sich die darüber stehende Flüss. blau. Schwefelammonium fällt gelbbraunes bis schwarzbraunes Schwefelruthenium, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht erheblich lösl. (Claus, A. P. 59. 241). Gibt man zu einer Lsg. von Natriumthiosulfat NH_3 und dann Rutheniumsesquichlorid, so entsteht bei Anwesenheit von 0,00001 g Ru noch eine deutlich erkennbare purpurrothe Färbung (Carey-Lea, Sill. Am. J. [2] **38.** 89, 249). Bei Anwendung eines Rutheniumoxydsalzes entsteht unter gleichen Verhältnissen eine hellgelbe Färbung. Rhodankalium färbt Sesquioxydsalze tief purpurroth, beim Erhitzen violett, Oxydsalze in der Kälte nicht, beim Erwärmen dunkelblau (Carey-Lea, Claus l. c.). Die fixen Alkalien fällen meist erst nach längerer Zeit und beim Erwärmen die entsprechen Hydrate des Ru, die Niederschläge sind im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösl. (A. P. **59.** 241, Beitr. 32). Besonders charakteristisch für Ru ist das flüchtige Tetroxyd mit seinem eigenthümlichen Geruch. Da die Scheidung des Ru von den übrigen Pt-Metallen eine noch ziemlich unvollständige und schwierige ist, so ist auch die Aufstellung von charakteristischen Reaktionen vorläufig nur in sehr beschränktem Masse gelungen.

Mit Sicherheit ist das AG. des Ru noch nicht ermittelt worden, Claus fand durch Analyse von Kaliumrutheniumsesquichlorid 104,2 (Petersb. Akad. Bull. 3. 353), Clarke (Phil. Mag. [5] **12.** 101) berechnet es zu 104; Meyer und Seubert zu 103,5, A. Joly zu 101,5 (C. r. **107.** 994 bis 997; **108.** 946 bis 948).

Ruthenium und Sauerstoff.

Rutheniumoxydul RuO; MG. 119,46; 100 Thle. enthalten 86,64 Ru, 13,36 O. Eine Mischung von 1 Mol. Rutheniumchlorür und etwas mehr als 1 Mol. Na_2CO_3 wird im CO_2-Strom stark geglüht und mit H_2O ausgelaugt (Claus, A. P. **59.** 236). Deville und Debray erhielten die Verbindung durch Rösten (A. ch. [3] **56.** 411). Schwarzgraues Pulver, das in Alkali mit blaugrüner Farbe lösl. ist.

Rutheniumsesquioxyd Ru_2O_3; MG. 254,88; 100 Thle. enthalten 81,21 Ru, 18,79 O. Beim starken Glühen an der Luft nimmt fein vertheiltes Ru schnell 18% O auf, später schreitet die Oxydation langsamer fort, bis schliesslich 23 bis 24% O aufgenommen sind und Ru_2O_3 entstanden ist (A. P. **59.** 236; **65.** 219). Blauschwarzes, in Säuren ganz unlösl. Pulver, nimmt bei anhaltendem Glühen an Gewicht zu, wird durch H wieder bei Glühhitze reduzirt (Claus, P. A. **65.** 213).

Rutheniumsesquihydroxyd $Ru_2(OH)_6 = (Ru_2O_3 + 3H_2O)$; MG. 308,76; 100 Thle. enthalten 67,01 Ru, 15,54 O, 17,45 H_2O. Entsteht beim Fällen des Sesquichlorides Ru_2Cl_6 mit reinem oder kohlensaurem Alkali, einer ges. Lsg. von Natriumphosphat oder Barythydrat (Carey Lea, Sill. Am. J. [2] **38.** 88). Borax färbt in der Kälte nur grünlichgelb, gibt aber beim Erhitzen ebenfalls eine Fällung von $Ru_2(OH)_6$ (Claus, A. P. **59.** 241; Beitr. 32). Bildet sich vermuthlich auch beim Behandeln des Kaliumruthenats mit HNO_3 (Claus, A. P. **59.** 138; P. A. **65.** 219). Schwarzbraunes, in Säuren mit orangegelber Farbe lösl. Pulver. In fixen Alkalien ist es unlösl., wird es jedoch damit gefällt, so zeigt die

darüber stehende Flüss. eine grüne Farbe, die von suspendirtem Hydrat herrührt. In viel NH_3 löst es sich mit grünlichbrauner Farbe, aus dieser Lsg. fällt beim Erwärmen Oxyd aus, ein grosser Theil bleibt in der Flüss. mit gelber Farbe gelöst (Claus, Beitr. **31**. 42 bis 47). Im CO_2-Strom erh., erglüht es plötzlich unter Abscheidung von H_2O-Dampf. In der Glühhitze wird es durch H zu Ru reduzirt, in der Kälte sehr unvollkommen.

Rutheniumdioxyd RuO_2; MG. 135,42; 100 Thle. enthalten 76,43 Ru, 23,57 O. Entsteht beim Glühen von Schwefelruthenium oder Rutheniumsulfat (Claus, A. P. **59**. 237; N. Petersb. akad. Bull. **4**. 460). Deville und Debray erhielten es durch Erhitzen des in Blättern auftretenden Osmiumiridium in einem Porzellanrohr oder in einem von organischen Substanzen befreiten O- oder Luftstrom (Frémy, A. ch. [3] **36**. 409; **44**. 393; B. **1875**. 339). Entsteht auch beim Erhitzen von reinem Ru in einer Muffel im O-Strom (Debray und Joly l. c. **106**. 100). Indigoblaues, metallischglänzendes, in Säuren unlösl. Pulver, kryst. in Octaëdern des tetragonalen Systems, isomorph mit Zinnstein und Rutil. Die Kryst. sind sehr hart, violett mit metallischem Glanz, SG. 7,2 (Rammelsberg'sche Forschungen **1857**. 8; J. **1857**. 265; Sénarmont). Beim Erhitzen auf Silberschmelzhitze werden die Kryst. als Sublimat erhalten. Bei 1000° zerfällt RuO_2 in Ru, O, ein vermuthlich höheres amorphes Oxyd und Ueberruthensäure. Dissociationsspannung bei 1000° 16 bis 22 mm.

Rutheniumdihydroxyd ($RuO_2 + 5H_2O$) oder [$Ru(OH)_4 + 3H_2O$]; MG. 225,22; 100 Thle. enthalten 45,96 Ru, 14,17 O, 39,87 H_2O. Entsteht beim Vermischen einer Lsg. von Kaliumrutheniumchlorid mit Na_2CO_3, oder von Rutheniumsulfat mit KOH oder NaOH. Ein Niederschlag entsteht erst beim Eindampfen, ein grosser Theil bleibt in Lsg. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 100). In feuchtem Zustande schleimige, dunkelbraune Masse, die hartnäckig Alkali zurückhält, beim Trocknen stark schwindet und rostfarbene Stücke bildet. Mit hellgelber Farbe in Säuren llösl., die Lsg. schmeckt herb, bitter, in Alkalien ebenfalls mit gelber Farbe lösl. (Claus, A. P. **59**. 237). Auf 300° erh., verliert es ohne Farbenänderung H_2O (vermuthlich 3 Mol.), bei stärkerer Hitze verpufft es ohne Feuererscheinung (N. Petersb. akad. Bull. **1**. 100).

Rutheniumsäureanhydrid RuO_3 ist im freien Zustande unbekannt (Debray und Joly, C. r. **106**. 1494).

Heptarutheniumsäureanhydrid Ru_2O_7 ist im freien Zustande unbekannt (Debray und Joly l. c.).

Rutheniumtetroxyd, Ueberrutheniumsäureanhydrid RuO_4; MG. 167,34; 100 Thle. enthalten 61,85 Ru, 28,15 O. Entsteht beim Uebergiessen von Kaliumrutheniumsesquichlorid mit konz. Kalilauge und Einleiten von Cl. Durch Destillation des Salzes mit $KClO_3$ und HCl. Durch Schmelzen von 2 Thln. Ru mit 24 Thln. KOH und 8 Thln. KNO_3 im Silbertiegel. Die Schmelze wird in 48 Thln. H_2O gelöst und in geeigneter Weise ein rascher Cl-Strom eingeleitet; es tritt starke Erwärmung ein, Ueberrutheniumsäure dest. über und verdichtet sich in Form von Kryst. (Deville und Debray, B. **1875**. 339). RuO_4 entsteht auch beim Rösten des Metalles oder seines Dioxydes bei mehr als 1000°. Durch Temperaturerniedrigung zerfällt ein Theil der Säure, während ein anderer durch schnelles Abkühlen dem Zerfall entgeht (A. Joly, C. r. **106**.

100 bis 106). Goldgelbe, glänzende, rhombische Prismen, sehr flüchtig schon bei gewöhnlicher T., riecht eigenthümlich, ozonartig, schmeckt zusammenziehend. In H_2O wlösl., S. 50° (Claus), 40° (Deville und Debray), Sied. etwas über 100° (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1.** 109; Deville und Debray, B. **1875.** 339), S. 25,5°, Dampfspannung bei 42° = 20 mm; bei 100° = 183 mm; D. bei 100° und 106 mm = 5,7, also entsprechend der Formel RuO_4 (Debray und Joly, C. r. **106.** 328). Der Dampf ist gelb mit an salpetrige Säure oder Ozon erinnerndem Geruch, wirkt stark reizend auf die Schleimhäute des Halses. Die feuchte Säure, sowie die wässerige Lsg. zersetzen sich besonders bei Einwirkung von Licht sehr schnell unter Abscheidung von schwarzem $Ru_2O_5 + H_2O$, beim Kochen unter Bildung schwarzer Schuppen von $Ru_4O_9 + 2H_2O$; beim Erhitzen liefert letztere Verbindung wieder $Ru_2O_5 + H_2O$. Erh. man Ru_2O_5 auf 360° und Ru_4O_9 auf 440°, so gehen sie in violettblaues Dioxyd über (Debray und Joly, C. r. **106.** 328). Im trockenen Zustande, sowie in einer viel Cl-haltenden Lsg. hält sich die Säure im Dunkeln aufbewahrt einige Zeit. Organische Substanzen werden durch sie geschwärzt. Alk. führt ein Gemenge von Säure und KOH sogleich in Kaliumruthenat über und scheidet schliesslich Sesquioxyd aus. Bei Zusatz von KOH verliert sich der Geruch der Säure nicht, die Lsg. färbt sich nur dunkler. NH_3 färbt sie dunkel und erzeugt einen gelben Niederschlag; ein grosser Theil Ru bleibt in Lsg., letztere liefert beim Abdampfen und Zusatz von HCl ein gelbes, in Alk. unlösl. Salz. SO_2 färbt purpurroth, beim Erhitzen violettblau. Gerbsäure liefert einen braunen, H_2S einen schwarzen Niederschlag, die darüber stehende Flüss. ist rosenroth gefärbt, HCl bewirkt Dunkelfärbung; aus der letzteren Lsg. fällt KOH nichts und beim Erhitzen scheidet sich unter Cl-Entwickelung Sesquioxyd ab.

Ruthenium und Chlor.

Rutheniumchlorür $RuCl_2$; MG. 174,24; 100 Thle. enthalten 59,41 Ru, 40,59 Cl. Entsteht bei längerem Behandeln von pulverförmigem Ru mit Cl bei schwacher Glühhitze. Die vollständige Umwandlung in $RuCl_2$ gelingt nur schwierig, man muss das Produkt wiederholt zerreiben und der erneuten Einwirkung von Cl aussetzen (Claus, A. P. **59.** 238). Schwarzes, kryst. Pulver, in Säuren, selbst in Königswasser ganz unlösl., wird auch beim Verdampfen mit KOH zur Trockne nur wenig zersetzt (Claus l. c.). Leitet man längere Zeit H_2S in eine Sesquichloridlsg., so erhält man neben einem braunen Niederschlag ein lasurblaues Filtr., das nur $RuCl_2$ mit überschüssiger HCl zu enthalten scheint.

Rutheniumsesquichlorid Ru_2Cl_6; MG. 419,22; 100 Thle. enthalten 49,38 Ru, 50,62 Cl. Entsteht beim Lösen des Sesquioxydes in HCl und Eindampfen zur Trockne (Claus, P. A. **65.** 215; B. 33; Carey-Lea, Sill. Am. J. [2] **38.** 251); beim Erhitzen von fein vertheiltem Ru in einem Gemisch von CO und Cl auf 440° (Joly, C. r. **114.** 291). Braungelbe, kryst., stark hygroskopische Masse, wird beim Erhitzen dunkelgrün und an einigen Stellen blau, lösl. in H_2O und Alk. mit

orangegelber Farbe, schmeckt zusammenziehend, zerfällt beim Erhitzen der Lsg. in Sesquioxyd und HCl; in Säuren und H_2O unlösl.

Kaliumrutheniumsesquichlorid $Ru_2Cl_6,4KCl$ mit 58,48 Ru_2Cl und 42,52 KCl entsteht aus konz. Lsg. von Ru_2Cl_6 und KCl (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 122; **4**. 455); braun, ins Violette spielend, kryst., zeigt unter dem Mikroskope deutliche gelbe Würfel (?). In Alk., wenn derselbe kein lösl. Chlorid enthält, unlösl., in NH_4Cl-Lsg. ebenfalls unlösl., in kaltem H_2O schwer, in warmem etwas leichter lösl. Die Lsg. in H_2O zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen, Gegenwart von freier Säure verhindert die Zersetzung. Im zersetzten Zustande hat das Salz eine stark färbende Kraft, schmeckt zusammenziehend (Claus l. c.).

Natriumrutheniumsesquichlorid $Ru_2Cl_6,4NaCl$ (?) entsteht aus konz. Lsg. von NaCl und Ru_2Cl_6 (Claus, A. **59**. 243); zerfliessliche Masse, die beim Erhitzen trocknet, sich aber zugleich grünblau färbt und sich somit wie ein Gemenge von NaCl und Ru_2Cl_6 verhält (Claus l. c.).

Ammoniumrutheniumsesquichlorid $Ru_2Cl_6,4NH_4Cl$ mit 33,74 NH_4Cl und 66,26 Ru_2Cl_6 entsteht beim Mischen konz. Lsg. des Sesquihydroxyds in HCl mit NH_4Cl-Lsg. und Eindampfen zur Trockne unter Zusatz von HNO_3 (Claus, A. **59**. 243); braunes, dem K-Salz sehr ähnliches Krystallpulver, wird durch Auswaschen mit 70%igem Alk. von überschüssigem NH_4Cl befreit. In H_2O schwerlösl., kryst. jedoch aus der Lsg. schwer (Claus l. c.).

Baryumrutheniumsesquichlorid (?) entsteht beim Vermischen von konz. Lsgn. von $BaCl_2$ und Ru_2Cl_6 (Claus, A. **56**. 257; **59**. 234; **63**. 359); zeigt gleiches Verhalten wie das K-Salz, Alk. löst Ru_2Cl_6 unter Zurücklassung von $BaCl_2$.

Rutheniumchlorid $RuCl_4$; MG. 244,98; 100 Thle. enthalten 42,25 Ru, 57,75 Cl; entsteht durch Auflösen des Hydroxyds in HCl, die Lsg. ist anfangs gelb, wird aber beim Konzentriren roth und hinterlässt ein braunrothes Salz (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 100; **4**. 474). Konnte noch nicht ganz rein, sondern nur in Verbindung mit KCl erhalten werden.

Kaliumrutheniumchlorid $RuCl_4,2KCl$ mit 37,79 KCl und 62,21 $RuCl_4$ entsteht beim Lösen von Rutheniumhydroxyd in HCl und Eindampfen mit KCl-Lsg. zur Krystallisation. Man schmilzt 1 Thl. Ru mit 4 Thln. KNO_3 und 1 Thl. KOH im Ag-Tiegel, löst in H_2O, fügt zu der klar abgegossenen Lsg. HCl im Ueberschuss und entfernt durch wiederholtes Eindampfen der grüngelben Lsg. das meiste KCl und KNO_3. Beginnt die Mutterlauge eine röthliche Farbe anzunehmen, so dampft man schnell ein, filtr. heiss, wäscht mit konz. NH_4Cl-Lsg., schliesslich mit Alk. aus und reinigt das Salz durch Umkryst. (Claus, A. **59**. 250, 243; N. Petersb. akad. Bull. **1**. 103, 110; vergl. auch Berzelius, P. A. **13**. 477). Entsteht auch durch Erhitzen von Ru_2Cl_6 mit HCl und K_2CO_3 (Graham-Otto IV. 1372). Rothe, H_2O-freie, mikroskopische Octaëder. In H_2O llösl., die Lsg. ist hellroth, schmeckt bitter, wlösl. in NH_4Cl-Lsg., unlösl. in Alk. Gibt beim Erhitzen Cl, Ru und Ru_2Cl_6.

Ammoniumrutheniumchlorid $RuCl_4,2NH_4Cl$ mit 30,34 NH_4Cl und 69,66 $RuCl_4$ entsteht beim Mischen von Rutheniumhydroxyd-Lsg. in HCl mit NH_4Cl-Lsg. und Eindampfen (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 107); tiefrothes Pulver, aus prismatischen Kryst. bestehend, bei frei-

willigem Verdunsten dunkelrothe Octaëder; dem Rhodiumsalz ausserordentlich ähnlich, gibt mit NH_3 Ruthenodiamminchlorid (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **4**. 475).

Rutheniumoxychlorid $Ru(OH)Cl_2$ entsteht durch längeres Digeriren von Ru_2Cl_6 mit 50 Thln. absolutem Alk. im geschlossenen Rohre und Eindampfen der erh. indigoblauen Lsg. (Joly, C. r. **114**. 291).

Ruthenium und Jod.

Rutheniumsesquijodid Ru_2J_6; MG. 966,24; 100 Thle. enthalten 21,42 Ru, 78,58 J; entsteht durch Zufügen von Jodkalium zu einer wässerigen Lsg. von Kaliumrutheniumsesquichlorid, nach einiger Zeit fällt beim Erhitzen schwarzes Sesquijodid (Claus, Beitr. 2).

Ruthenium und Schwefel.

Die S-Verbindungen des Ru sind noch wenig untersucht, vermuthlich existiren so viel S-Verbindungen, als das Metall Oxydationsstufen besitzt. Die Darstellung bietet insofern grosse Schwierigkeiten, als beim Behandeln der entsprechenden Chloride mit H_2S nicht immer jenen Verbindungen entsprechende Niederschläge erhalten werden, meist entstehen Gemenge von Sulfureten, Oxysulfureten und S, die sich beim Trocknen oxydiren. $RuCl_2$ gibt mit Schwefelammonium schwarzbraunes Ru_2S_3, aus Rutheniumsesquichlorid Ru_2Cl_6 fällt anfangs RuS_3, dann gelbbraunes RuS_2. Beim Erhitzen dieser S-Metalle im CO_2-Strom entweichen H_2O und S unter Verpuffen und schwarzgraues RuS_2 bleibt zurück (Claus, A. 59. 245). Von rauchender HNO_3 werden die Sulfurete unter Verpuffen oxydirt; HNO_3 vom SG. 1,2 oxydirt sie zu Rutheniumsulfat.

Schwefelruthenium findet sich in Verbindung mit Schwefelosmium im Laurit $(RuOs)_2S_3$ (?), einem eisenschwarzen Mineral, das in stark glänzenden Kryst. des tesseralen Systems kryst. (Wöhler, A. **139**. 116; **151**. 374; J. B. **1886**. 913; **1869**. 1195). Härte 7; SG. über 6 (Waltershausen, A. **139**. 116; Wöhler l. c.). Laurit wird weder von HNO_3 noch von schmelzendem schwefelsaurem Alkali angegriffen, wohl aber beim Schmelzen mit KOH und KNO_3. Entwickelt mit H bei Glühhitze H_2S, Königswasser löst ca. 9 % Ru. Laurit findet sich in den Platinerzen von Borneo und Oregon.

Rutheniumoxysulfid. Ueberrutheniumsäure gibt mit H_2S einen Niederschlag, der O enthält; auch nach dem Uebersättigen mit H_2S weniger als 4 Thle. S auf 1 Thl. Ru. An der Luft verglimmt es bei 100° plötzlich unter Entwickelung von SO_2 zu basischem Rutheniumsulfat. Im Vakuum kann man den Niederschlag zwar trocknen, doch tritt das Verglimmen ebenfalls ein, sobald Luft zutritt. Beim Glühen mit Na_2CO_3 und KNO_3 entsteht K_2SO_4 und Kaliumruthenat (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 116).

Rutheniumsulfat $Ru(SO_4)_2$ mit 35,89 Ru, 22,17 S und 42,94 O entsteht beim Behandeln von Schwefelruthen mit HNO_3 als orange-

gelbe, zerfliessliche Masse, schmeckt sauer, zusammenziehend, in H_2O llösl. Gibt bei 180° unter Aufblähen und Entweichen von H_2SO_4 eine spröde, gelbe, dem Musivgold ähnliche Masse. Alkalien geben anfangs keinen Niederschlag, beim Eindampfen entsteht jedoch Rutheniumhydroxyd, das beim Glühen Rutheniumoxyd liefert (Claus, A. **59**. 246; N. Petersb. akad. Bull. **4**. 460).

Kaliumrutheniumsulfit $RuSO_3.K_2SO_3$ (?) entsteht aus gepulvertem Kaliumrutheniumsesquichlorid ($Ru_2Cl_6.4KCl$) mit H_2SO_3. Die Bildung der Verbindung erfolgt nur an der Oberfläche der gepulverten Masse, die sich hellgelb färbt. Beim Erhitzen von $Ru_2Cl_6.4KCl$ mit K_2SO_3 erhält man eine tiefrothe Flüss., aus der sich das Salz als hellgelbes Pulver abscheidet (Claus, Petersb. akad. Bull. **6**. 274; J. p. Ch. **42**. 364).

Ruthenium und Stickstoff.

Kaliumrutheniumnitrit $Ru(NO_2)_6.6KNO_2$ entsteht aus Rutheniumsesquioxyd-Lsg. mit Kaliumnitrit im Ueberschuss; gelbe bis orangegelbe Kryst., llösl. in H_2O, Alk. und Ae. (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **29**. 427; **34**. 344; Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. **7**. Nr. **7**. 10; Claus, Russ. Zeitschr. Pharm. **1**. 303; J. **1863**. 697; Joly und M. Vèzes, C. r. **109**. 667 bis 670).

Nitrosoruthenverbindungen. Braunes Rutheniumsesquichlorid verwandelt sich durch Erhitzen mit überschüssiger HNO_3 in ein rothes Nitrat und geht durch Kochen mit HCl in $RuCl_3(NO) + H_2O$ über, das beim Eindampfen der hellrothen Lsg. bei 120° in ziegelrothen Kryst. zurückbleibt und mit $5H_2O$ ein dunkelrothes, in triklinen Prismen kryst. Hydrat bildet. Kocht man mit KOH in wässeriger Lsg., so entsteht eine hellgelbe, schleimige Fällung $Ru_2O_3(NO)_2 + H_2O$, die nach dem Trocknen bei 150° eine schwarze, glasglänzende Masse liefert, bei 360° in Ru_2O_3 übergeht, über 440° explosionsartig unter Erglühen in N, Stickoxyd und indigoblaues RuO_2 zerfällt (s. Joly, C. r. **108**. 854). Aus dem Nitrosorutheniumchlorid stellte Joly (C. r. **111**. 969 bis 972) eine Reihe von Ammoniumverbindungen dar.

Rutheniumchlorürammoniak, Ruthenodiamminchlorid $Ru<\begin{matrix}NH_3\text{-}NH_3Cl\\NH_3\text{-}NH_3Cl\end{matrix}$ $= Ru(NH_3)_4Cl_2$ mit 42,72 Ru, 28,09 NH_3 und 29,19 Cl entsteht beim Lösen von 16 g Ammoniumrutheniumchlorid in 250 ccm H_2O, Hinzufügen von 500 ccm NH_3 vom SG. 0,96, 16 g Ammoniumkarbonat und Kochen. Die anfangs dunkelrothe Flüss. färbt sich hellgelb, man verdampft zur Trockene, zerreibt den Rückstand, übergiesst mit 16 g H_2O, filtr. ab und wäscht mit 70%igem Alk. Hierauf löst man in 60 ccm H_2O unter Zusatz von Ammoniumkarbonat, filtr. und lässt erkalten (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 122; **4**. 455). Durchsichtige, goldgelbe, rhombische, flache Prismen, schmeckt bitter, salzig, in kaltem H_2O wlösl., in warmem etwas mehr, aus der warmen Lsg. kryst. das Salz leicht und gut aus, in Alk. ebenfalls wlösl., verliert bei 120° kein H_2O, gibt bei stärkerem Erhitzen H_2O, NH_3 und NH_4Cl und silberweissen, sehr voluminösen Ru-Schwamm. KOH entwickelt kein NH_3.

Platinchlorid fällt gelbes $Ru\frac{N_2H_6Cl}{N_2H_6Cl}PtCl_4$, Quecksilberchlorid gelbes, kryst. $Ru\frac{N_2H_6Cl}{N_2H_6Cl}>HgCl_2$.

Ruthenodiammoniumquecksilberchlorid $(4NH_3Ru)Cl_2HgCl_2$ wird aus siedender Lsg. von Ruthenodiamminchlorid durch $HgCl_2$ gefällt; gelbe Kryst., in kaltem H_2O fast unlösl., in siedendem llösl. Liefert beim Glühen Ru-Schwamm (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 350).

Ruthenodiammoniumplatinchlorid $(4NH_3Ru)Cl_2PtCl_4$ entsteht aus Wasserstoffplatinchlorid mit Lsg. von Ruthenodiamminchlorid in H_2O; schwerlösl., mikroskopische Nadeln (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **4**. 457).

Ruthenosamminhydroxyd $Ru\frac{NH_3 . OH}{NH_3 . OH} + 4\,H_2O$ mit 42,54 Ru, 13,95 NH_3, 6,56 O und 36,95 H_2O entsteht beim Verdampfen von Ruthenodiamminhydroxyd im Vakuum über H_2SO_4, wobei NH_3 entweicht; dunkelgoldgelbe bis braune, poröse, schwammartige Masse, die aus kleinen Kryst. besteht, stark hygroskopisch ist, nach Kalilauge riecht und auf der Zunge schmerzhafte Entzündungen erzeugt. Besitzt den Charakter einer Base, analog den von Reiset dargestellten Platinbasen, und liefert mit Säuren Salze, die noch wenig untersucht sind (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 122; **4**. 455).

Ruthenodiamminhydroxyd $Ru\frac{NH_3NH_3OH}{NH_3NH_3OH}$ mit 50,37 Ru, 33,08 NH_3, 7,79 O und 8,76 H_2O entsteht beim Behandeln einer warmen Lsg. von Ruthenodiamminchlorid in H_2O mit frisch gefülltem Silberoxyd im Ueberschuss. Die Lsg. zersetzt sich beim Verdampfen, sie ist gelb, stark alkalisch, schmeckt ätzend und zusammenziehend, zieht begierig CO_2 an, vertreibt NH_3 aus den NH_4-Salzen, fällt Metalloxyde. Die Salze der Base lassen sich durch Behandeln mit den betreffenden Säuren und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 in kryst. Zustande erhalten.

Ruthenodiamminsulfat $Ru<\frac{NH_3-NH_3}{NH_3-NH_3}>SO_4 + 4H_2O$ mit 20,02 NH_3, 30,51 Ru, 23,55 SO_3 und 25,92 O + H_2O entsteht aus gleichen Theilen Ruthenodiamminchlorid $Ru<\frac{NH_3-NH_3Cl}{NH_3-NH_3Cl}$ und Silbersulfat, und Verdunsten über H_2SO_4. Goldgelbe, durchsichtige, rhombische Tafeln, verwittert an der Luft und wird metallartig glänzend, in H_2O llösl., in Alk. unlösl. (Claus l. c.).

Ruthenodiamminnitrat $Ru<\frac{NH_3-NH_3-NO_3}{NH_3-NH_3-NO_3} + 2\,H_2O$ mit 36,07 RuO, 20,50 NH_3, 32,55 N_2O_5 und 10,87 H_2O entsteht aus Ruthenodiamminchlorid mit Silbernitrat und Verdunsten des Filtr. im Vakuum über H_2SO_4 (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **4**. 459). Schwefelgelbe, glänzende, rhombische Prismen, llösl. in heissem, schwerer in kaltem H_2O, unlösl. in Alk., schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter schwachem Verpuffen und Funkensprühen (Claus l. c.).

Ruthenodiamminkarbonat $Ru\frac{NH_3-NH_3}{NH_3-NH_3}>CO_3 + 5\,H_2O$ mit 37,19 RuO, 21,16 NH_3, 13,70 CO_2 und 27,99 H_2O entsteht beim Erhitzen von wässerigem Ruthenodiamminchlorid mit Silberkarbonat im Ueber-

schuss, Sättigen des Filtr. mit CO_2 und freiwilligen Verdunstenlassen (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **4**. 461). Luftbeständige, hellgelbe, rhombische Prismen, schmeckt zusammenziehend, reagirt stark alkalisch, in H_2O llösl., in Alk. unlösl. (Claus l. c.).

Ruthenium und Kohlenstoff.

Rutheniumcyanür $Ru(CN)_2$ ist nur in Verbindung mit Cyankalium bekannt und entspricht dem Eisencyanür (Claus, J. **1855**. 446).

Rutheniumcyanwasserstoff $Ru(CN)_2 . 4\,HCN$ entsteht beim Behandeln einer Lsg. von Kaliumrutheniumcyanür mit HCl und Ae.; in H_2O und Alk. llösl., farblose, stark saure, quadratische Blättchen (Beilstein, Org. Ch. **1**. 1125).

Kaliumrutheniumcyanür $K_4Ru(CN)_6 + 3\,H_2O$ entsteht beim Schmelzen von Cyankalium mit Ammoniumrutheniumsesquichlorid, Lösen der Schmelze in H_2O und Eindampfen. Kleine, durchsichtige, farblose, quadratische Tafeln, schwerlösl. in Alk., llösl. in H_2O, kryst. mit Ferrocyankalium in allen Verhältnissen. Mit HCl erh., entwickelt sich HCN und nach einiger Zeit entsteht ein tief violettblauer Niederschlag; scheint mit Cl eine Cyanidverbindung [$3KCN . Ru(CN)_3$?] zu bilden (Claus, J. **1855**. 446).

Ruthenium und Kalium.

$6\mathbf{Ru_2O_5 . K_2O}$ entsteht beim Erhitzen von $KRuO_4$ auf 440° (Joly, C. r. **113**. 694).

Kaliumheptaruthenat $KRuO_4 + H_2O$ mit 17,36 K, 46,14 Ru, 28,48 O und 8,01 H_2O entsteht bei Einwirkung von Cl auf Lsg. von Kaliumruthenat, die dadurch grün gefärbt wird (Deville und Debray, C. r. **33**. 926). — Durch allmähliches Eintragen einer 60° warmen Lsg. von 60 g KOH in 250 g H_2O, in 50 g unter H_2O geschmolzene Ueberruthensäure und Erkalten der grünschwarzen Lsg. nach Aufhören der O-Entwickelung in einer verschlossenen Flasche. Schwarze, quadratische Kryst., nach dem Trocknen im Vakuum luftbeständig (Debray und Joly, C. r. **106**. 1494).

Kaliumruthenat $K_2RuO_4 + H_2O$ mit 29,61 K, 39,30 Ru, 24,28 O und 6,81 H_2O entsteht durch Glühen eines Gemenges von Ru, KOH mit KNO_3 oder KCO_3. Die orangegelbe Lsg. der Schmelze schmeckt stark zusammenziehend und färbt die Haut durch Ablagerung von Oxyd schwarz. Alk. oder Säuren scheiden daraus ebenfalls Oxydul aus (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1**. 99; A. P. **59**. 237). — Aus der bei der Darstellung des Kaliumheptaruthenats erhaltenen Mutterlauge. — Durch Einwirkung von 50 g Rutheniumtetroxyd auf eine Lsg. von 70 g KOH in 500 g H_2O bei 60° (Debray und Joly, C. r. **106**. 1494). Metallisch grünglänzende, in dünner Schicht roth durchscheinende, rhombische Kryst., gemessen (Dufet, Debray und Joly l. c.); ziehen aus der Luft H_2O und CO_2 an, verlieren bei 200° alles H_2O. Die Lsg. färbt sich beim Stehen in geschlossenen Gefässen allmählich dunkelgrün und scheidet schliesslich Rutheniumpentoxyd Ru_2O_5(?) aus (Debray und Joly l. c.).

Ruthenium und Natrium.

Natriumheptaruthenat $NaRuO_4 + H_2O$ wird wie das K-Salz dargestellt; schwarze, schwerlösl. Kryst. (Joly und Debray l. c.).

Ruthenium und Calcium.

Calciumruthenat $CaRuO_4 + H_2O$ entsteht aus Kaliumruthenat und $CaCl_2$; schwarz, amorph (Joly und Debray, C. r. **106**. 328; B. **1888**. 508).

Ruthenium und Strontium.

Strontiumruthenat $SrRuO_4 + H_2O$. Wie das Calciumsalz (Joly und Debray l. c.).

Ruthenium und Baryum.

Baryumruthenat $BaRuO_4 + H_2O$ entsteht aus Kaliumruthenat und $BaCl_2$; zinnoberroth, kryst. (Joly und Debray, C. r. **106**. 328; C. **1888**. 508).

Ruthenium und Magnesium.

Magnesiumruthenat $MgRuO_4$ wird aus Kaliumruthenat oder -heptaruthenat durch $MgCl_2$ schwarz gefällt (Joly und Debray, C. r. **106**. 328; B. **1888**. 508).

Ruthenium und Silber.

Silberruthenat wird aus Silbernitrat durch Kaliumruthenat amorph, zinnoberroth gefällt (Joly und Debray l. c.).

Legirungen des Rutheniums.

Ru und Sn, durch Schmelzen von 1 Thl. Ru mit 10 bis 15 Thln. Sn und Behandeln des langsam erkalteten Regulus mit verd. HCl. Sehr schöne Würfel, wird in netzförmig verbundenen Kryst. erhalten, wenn man die Schmelze mit HCl bei 0° behandelt (Debray, C. r. **104**.

1470). Liefert, längere Zeit mit konz. HCl behandelt, besonders in der Wärme, ähnlich der Platinzinnlegirung, einen graphitischen Rückstand, der ausser Ru bemerkenswerthe Mengen O, H_2O und Sn enthält, er zeigt dasselbe Verhalten wie Platinmohr (Debray, C. r. **104**. 1577).

Ru und Zn durch Zusammenschmelzen von Ru und Zn und Abtreiben des überschüssigen Zn. Soll regelmässige, hexagonale Prismen bilden, die sich an der Luft von selbst entzünden. Nach neueren Angaben soll Zn keine kryst. Legirung liefern (J. **1887**. 614). Mit HCl behandelt wird ein ähnlicher Rückstand erhalten, wie bei der Zinnlegirung; derselbe enthält 2,3 H_2O, 3,9 O, 13,7 Zn, 80,1 Ru (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 412; J. **1887**. 615).

Ru und Pb geben keine Legirung. Beim Schmelzen mit Pb löst sich Ru und scheidet sich beim Erkalten kryst. wieder ab; kann dann vom Pb durch Säuren getrennt werden (Debray).

Ru und Cu gibt keine Legirung; nach dem Zusammenschmelzen löst sich ein bedeutender Theil in HNO_3 und es bleibt ein schwarzer, explosiver Rückstand, dem Ru als kryst. Pulver beigemengt ist (C. r. **104**. 1667).

Ru und Ir durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. Ru und 1 Thl. Ir. SG. 14 (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 412).

Stavenhagen.

Rhodium.

Rh; AG. 104,1.

Geschichtliches. Das Rh verdankt seinen Namen der rosenrothen Farbe mancher seiner Salzlsgn. und wurde gleichzeitig mit dem Pd von Wollaston 1803 entdeckt (Phil. Transact. **1804**. 419; A. Gehl. 5. 175).

Vorkommen. In Pt-Erzen ca. 4,6% (Kern, Ch. N. **35**. 88); im Osmiumiridium (Deville und Debray, A. ch. **29**. 137; **56**. 385; D. **154**. 130; C. r. **78**. 1782; J. **1874**. 296); im Rhodiumgold von Mexiko 34 bis 43% Rh (Del Rio).

Darstellung. 1. Die Rückstände, welche aus der bei der Pt-Gewinnung erhaltenen Mutterlauge durch Fe gefällt werden, werden mit verd. HNO_3 erw., in einem eisernen Kessel mit 0,5 kg KOH und 5 kg H_2O auf 1 kg Rückstand gekocht, mit 1 Thl. NaCl nach dem Trocknen vermischt und im Porzellanrohr bei schwacher Rothglut mit Cl behandelt. Man löst hierauf in H_2O, dampft zur Entfernung des grösseren Theils NaCl ein, erh. zur Ueberführung des vorhandenen Ir in Chlorid mit HNO_3 und behandelt mit konz. Lsg. von NH_4Cl, hierdurch wird Ammoniumiridiumchlorid gefällt, während Ammoniumrhodiumchlorid mit rosenrother Farbe in Lsg. bleibt. Durch wiederholte fraktionirte Fällung lässt sich schliesslich alles Rh-Salz abscheiden (Claus, Gmel.-Kraut, Hdb. 6. Aufl. III. 1257. 1258). — 2. Man schmilzt die erwähnten Rückstände mit 1 Thl. Pb und 1 Thl. PbO bei Rothglut; der Regulus enthält alle Metalle, die schwerer als Pb oxydirbar sind, während die Verunreinigungen der Rückstände sich in der Bleischlacke finden. Behandelt man weiter mit verd. HNO_3, so gehen Pb und die anderen Beimengungen in Lsg., die zurückbleibende, pulverige, metallische Masse wird, wie in 1. beschrieben, mit NaCl gemengt und im Cl-Strom aufgeschlossen. Man behandelt nach dem Erkalten mit H_2O, wodurch alles Rh als Natriumrhodiumchlorid in Lsg. geht, erw. mit HNO_3 und entfernt durch fraktionirte Fällung mit NH_4Cl-Lsg. alles Ir; die jetzt erhaltene Lsg. verdampft man zur Entfernung von NH_4Cl zur Trockene, mengt den Rückstand mit 3 bis 4 Thln. S und erh. im Porzellantiegel, der von Kohlenpulver umgeben in einem Schmelztiegel steht, zur starken Rothglut. Der

Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten mit Königswasser, dann mit konz. H_2SO_4 ausgekocht und so im Rückstande noch unreines, fein vertheiltes Rh erhalten. Unter Umrühren schmilzt man letzteres mit 3 bis 4 Thln. Zn zusammen und löst die erkaltete Masse in Königswasser; beim Eindampfen dieser Lsg. kryst. gelbes Chloropurpureorhodiumchlorid aus, welches durch Umkryst. zu reinigen ist (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 158; 4. 453; J. **1855**. 444; Beitr. z. Chem. d. Pt-Metalle **1854**; J. pr. **85**. 229; Gibbs, J. pr. **84**. 65; **94**. 10). — 3. Bei der Darstellung von Pd erhält man einen in HNO_3 unlösl. Rückstand von Ir, Ru und Rh. Etwa 0,4 kg dieses mit NH_4Cl schwach geglühten Rückstandes schmilzt man mit ca. 3 kg Zn unter Zusatz von NH_4Cl und erhält die T. 2 bis 3 Stunden wenig über dem S. der Lsg. Den untersten Theil des Tiegelinhaltes, meist ein gut kryst. Regulus, schmilzt man nochmals mit 0,5 kg Zn unter Zusatz von NH_4Cl, granulirt in H_2O und behandelt mit rauchender HCl. Die hierbei als schwarzes Pulver zurückbleibenden Pt-Metalle werden, mit $BaCl_2$ gemischt, längere Zeit im Cl-Strom auf schwache Glühhitze erh. und in H_2O gelöst. Durch H_2SO_4 entfernt man das $BaCl_2$ und leitet in die auf 100° erw. Lsg. mehrere Tage H. Aus dem erhaltenen Metallgemenge entfernt man durch Königswasser, Reduziren mit H und nochmaliges Aufschliessen im Cl-Strom bei Gegenwart von $BaCl_2$ alles Pt und Pd und trennt das Rh vom Ir durch Eindampfen mit HCl und Behandeln in der Kälte mit viel überschüssigem $NaHSO_3$; man erhält das Rh als amorphes, citronengelbes Natriumdoppelsalz (Bunsen, A. **146**. 265; J. **1868**. 280). Andere Methoden der Darstellung aus Pt-Rückständen siehe Wilm (Bl. [2] **34**. 679; J. **1880**. 1196; B. **1881**. 629, 874; **1882**. 2225; **1883**. 3033); Claus (Beitr. 62); Berzelius (Ann. Phil. **3**. 252; Schw. **22**. 317; K. Sv. Vet. akad. Handl. **1828**. 25; P. A. **13**. 437); Vauquelin (A. ch. **88**. 167; Schw. **12**. 265); Wollaston (Phil. transact. **1804**. 419); Frémy (C. r. **38**. 1008; J. pr. **63**. 340; A. ch. [3] **44**. 385); Lea (Sill. Am. J. **38**. 81, 248); Gibbs (J. pr. **84**. 65; **94**. 10); Philipp (D. **200**. 95); Martius (Cyanverbindungen der Pt-Metalle **1860**); Schneider (A. Suppl. **5**. 261). — Zur Gewinnung von reinem Rh schliesst man nach Jörgensen gesintertes Rh des Handels durch Schmelzen mit Zn auf. Nach einer der oben beschriebenen Methoden dargestelltes reines Rh-Salz, am besten ein NH_4-Doppelsalz, wird im Kohlentiegel geglüht und der Rückstand im Kalktiegel mittelst Knallgasgebläse geschmolzen (Jörgensen, J. pr. [2] **27**. 433, 489).

Eigenschaften. Rh besitzt die Farbe des Al, ist weniger weiss und glänzend als Ag, im ganz reinen Zustande besitzt es die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit des Ag, schmilzt schwieriger als Pt, ist anscheinend nicht flüchtig, oxydirt sich wie Pd oberflächlich und spratzt wie dieses, geschmolzen zeigt es häufig bläuliche Färbung. SG. nach Deville und Debray (C. r. **78**. 1782) 12,1, nach Wollaston (l. c. und Gmelin-Kraut, Hdb. 6. Aufl. **3**. 1256) 11. Spez. Wärme nach Regnault (A. ch. [3] **46**. 257; A. **98**. 396) 0,05408. Wärmeausdehnung nach Fizeau (C. r. **68**. 1125; A. **138**. 26) von 0° bis 100° 0,000858, der lineare Ausdehnungskoeffizient bei 40° 0,0000085; S. 2000° Deville und Debray, Pictet. Durch Ameisensäure oder Alk. abgeschieden, erhält man Rh als schwarze, schwammige Masse (Claus,

N. Petersb. akad. Bull. **2**. 158; **4**. 453; J. pr. **85**. 129; Beitr. **1854**; J. **1855**. 422; Wilm, B. **1881**. 629), welche bei gewöhnlicher T. Ameisensäure in H und CO_2, Alk. in H und Essigsäure zersetzt und diese Eigenschaft auch bei höheren Hitzegraden behält (Deville und Debray, C. r. **78**. 1782). Ueber elektrolytische Abscheidung, vergl. Joly und Leidié, C. r. **112**. 793 bis 796. In reinem Zustande sowie mit Au oder Ag legirt, löst sich Rh sehr wenig in Säuren, in Verbindung mit Bi, Pb, Cu, Pt wird es von HNO_3 gelöst (Deville und Debray l. c.; Wollaston, Phil. Transact. **1804**. 419; H. Rose). Von Cl wird es leichter, als die übrigen Pt-Metalle angegriffen, durch wiederholtes Schmelzen mit $HKSO_4$ (Berzelius) oder Phosphorsäure oder deren sauren Salzen (Rose-Finkner, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. **1**. 354; Jörgensen, J. pr. [2] **27**. 433, 489) wird es gelöst, durch Schmelzen mit KOH, KNO_3 oder BaO wird es oxydirt, doch ist dieses Rhodiumoxyd in Säuren unlösl. (Claus). H wird von Rh stark absorbirt. Von Wollaston wurde das Metall seiner grossen Härte wegen als Spitze bei Schreibfedern aus Edelmetall verwendet.

Aus den Lsgn. der Rh-Salze wird durch Ameisensäure, Zn, Fe, Hg, Cu, beim Erwärmen auch durch Alk. in alkalischer Lsg., aus einer auf 100° erh. Lsg. durch H schwarzes Rhodiummohr gefällt. H_2S fällt aus auf 100° erw. Lsg. $Rh_2(SH)_6$, unlösl. in Schwefelalkali, aus einer kalten Lsg. ein in Schwefelalkalien lösl. Sulfür (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **96**. 152; B. **1888**. 579), Schwefelammonium fällt erst beim Kochen, KOH, NH_3 und Alkalikarbonate fällen in der Kälte gelbes $Rh_2(OH)_6 + 2H_2O$, unlösl. in Säuren, wlösl. in Alkalien, lösl. in überschüssigem NH_3. KJ fällt in der Kälte nach längerer Zeit, beim Erwärmen sofort schwarzbraunes Rhodiumjodid, Kalium- und Natriumnitrit fällen aus alkoholischer Lsg. Alkalirhodiumnitrit (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 341; J. pr. **91**. 171), konz. Essigsäure bei Gegenwart von KCN und beim Kochen rothes Rhodiumcyanid; Luteokobaltchlorid $(CO_2 12NH_3)Cl_6$ fällt rothgelbes Luteokobaltrhodiumchlorid (Gibbs l. c.).

Zur Erkennung von geringen Mengen Rh neben anderen Metallen schmilzt man nach Bunsen's Flammenreaktionen die Substanz auf Pt-Blech mit $HKSO_4$. Die Schmelze gibt mit H_2O eine gelbe Lsg., die sich mit HCl roth färbt. Zur Nachweisung von kleinen Mengen Rh neben Pt-Metallen versetzt man die konz. neutrale Lsg. mit frischer Natriumhypochloritlsg., der gelbe Niederschlag ist nach geringem Zusatz von Essigsäure und längerem Schütteln mit orangegelber Farbe lösl., nach kurzer Zeit tritt jedoch erst Entfärbung und dann unter Abscheidung eines grauen Niederschlags himmelblaue Färbung ein (Demarcay, C. r. **101**. 951; Ch. C. **1886**. 5). Die Unlöslichkeit des Rh in allen Säuren, sowie des Rhodiumnatriumchlorids in H_2O liefert ebenfalls ein geeignetes Trennungsmittel. Claesson (J. pr. [2] **15**. 193) benutzte zur Trennung des Rh von Pt, Pd, Ru, Ir, Os das verschiedene Verhalten gegen Aethylsulfid, Gibbs (Sill. Am. J. [2] 341; J. pr. **91**. 171) trennt Rh von Ru mit Hülfe der in Alk. unlösl. Kaliumrhodiumnitrites.

AG. 103,71 und 104,34 (Berzelius, P. A. **13**. 435); Seubert und Kobbé (A. **260**. 314 bis 325) fanden durch Bestimmung des Metalls im Chloropurpureorhodiumchlorid $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$ das AG. 102,7; Claus (N. Petersb. Akad. Bull. **2**. 158; **4**. 453; J. pr. **85**. 129) fand 104,19;

Clarke (Phil. M. [5] **12**. 101) berechnet das AG. zu 104,05; Meyer und Seubert zu 104,1; Jörgensen (J. pr. [2] **27**. 433, 489) aus 5 Analysen des Chloropurpureorhodiumchlorids zu 103,01.

Rh ist zwei- und vierwerthig, gewöhnlich tritt aber die Gruppe Rh_2 sechswerthig auf.

Rhodium und Sauerstoff.

Rhodiumoxydul RhO; MG. 120,06; mit 86,71 Rh, 13,29 O. Nach Claus (N. Petersb. akad. Bull. **2**. 172; J. **1860**. 207) durch Erhitzen von Rhodiumhydroxyd $Rh_2(OH)_6$, nach Deville und Debray (A. ch. [3] **61**. 83) durch Kupelliren einer Rhodiumbleilegirung und Ausziehen mit HNO_3. Wilm (Ber. **1882**. 2225) erhielt es durch Glühen von fein vertheiltem Rh im Luftstrom. Metallisches, graues Pulver, indifferent gegen Säuren.

Rhodiumoxyduloxyd ($2RhO.Rh_2O_3$)? entsteht beim Zersetzen von Rhodiumchlorürchlorid mit kochendem Alkali. Gallertartiges, braungraues Hydrat, lösl. in überschüssiger Kalilauge (Berzelius, vergl. Claus, Beitr. **1864**; J. **1865**. 423; J. pr. **76**. 24; **80**. 282; **85**. 129; J. **1862**. 697).

Rhodiumsesquioxyd, Rhodiumoxyd Rh_2O_3; MG. 256,08; mit 81,30 Rh, 18,70 O, entsteht beim Erhitzen des Hydrates (Claus, Beitr. **68**), des Nitrates im Pt-Tiegel bis zur völligen Zerstörung der Säure (Claus, N. Petersb. akad. Bl. **2**. 173), durch Glühen von Natriumrhodiumchlorid mit einer O abgebenden Substanz (Frémy, A. ch. [3] **44**. 385; J. **1855**. 422), durch Schmelzen von Rh mit BaO_2 und $Ba(NO_3)_2$ (Claus). Metallglänzende Krystallfasern, im O-Strom etwas flüchtig; entwickelt aus Chlorwasser O (Frémy, A. ch. ph. [3] **44**. 385).

Rhodiumsesquihydroxyd $Rh_2(OH)_6$ mit 67,17 Rh, 15,45 O, 17,38 H_2O entsteht aus wässeriger Natriumrhodiumchloridlsg. mit überschüssigem KOH (Claus, Beitr. **1854**. 21). Im feuchten Zustand schwarz und gallertartig, nach dem Trocknen poröse, graue, metallglänzende Stücke (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2**. 171); unlösl., färbt HCl schwach roth.

$\mathbf{Rh_2(OH)_6 + 2H_2O}$ mit 60,19 Rh, 13,85 O, 25,96 H_2O entsteht aus Natriumrhodiumchloridlsg. mit nicht überschüssigem KOH, beim Eindampfen des gleichen Rh-Salzes mit nicht überschüssigem Na_2CO_3 (Claus, Beitr. **1854**. 67). Hellgelbes Pulver, in feuchtem Zustande llösl. in konz. Kalilauge und in Säuren, nicht in Bor-, Phosphor-, Wein- und Blausäure (Claus l. c., N. Petersb. akad. Bull. **2**. 174), auch lösl. in sauren Alkalioxalaten (Leidié, C. r. **107**. 234).

Rhodiumdioxyd RhO_2; MG. 136,02; mit 76,53 Rh, 23,47 O entsteht durch wiederholtes Schmelzen von pulvrigem Rh mit KOH und KNO_3; braunes Pulver, unlösl. in Säuren und siedender Kalilauge, wird erst bei hoher Hitze von H langsam reduzirt (Claus, Beitr. **1854**. 65).

Rhodiumhydrodioxyd $RhO_2 + 2H_2O$ mit 60,54 Rh, 18,57 O, 20,89 H_2O entsteht durch Einleiten von Cl in Lsg. von Rhodiumhydroxyd in sehr konz. Kalilauge. Grünes Pulver, in HCl nach langem Behandeln

mit Cl mit tief blauer, sonst mit grünblauer Farbe lösl. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2.** 177).

Rhodiumsäure (?). Der durch Einleiten von Cl in die Lsg. des Rhodiumhydroxydes in konz. Kalilauge erhaltene flockige, blaue Niederschlag enthält rhodiumsaures Kalium (Claus l. c.).

Rhodium und Chlor.

Rhodiumchlorür $RhCl_2$; MG. 174,84; mit 59,54 Rh, 40,46 Cl entsteht beim Behandeln von Rhodiumhydroxydul (?) mit HCl (Berzelius, A. **13.** 437); graurothes bis schmutzigviolettes Pulver, das gelindes Erhitzen verträgt. Durch Glühen von Rhodiumsulfür im Cl-Strom (Fellenberg, Gmel.-Kraut, Hdb. 6. Aufl. III. 1268, 1274, 1275). Von Claus und Leidié wird die Existenz des Chlorürs in Abrede gestellt (Claus, Beitr. **1854**; J. **1855.** 423; Leidié, C. r. **106.** 1076; Chem. Centr. **1888.** 1176).

Rhodiumchlorid Rh_2Cl_6; MG. 420,42; mit 49,2 Rh, 50,8 Cl entsteht beim Erhitzen der kryst. Verbindung des Rh mit Sn bei 440° im Cl-Strom (Leidié l. c.); beim Glühen von Chloropurpureochlorid (Jörgensen, J. pr. [2] **27.** 433); von feinvertheiltem Rh im Cl-Strom (Claus l. c.); hellrothes Krystallpulver, unlösl. in konz. HCl oder Königswasser, färbt sich mit konz. KOH längere Zeit gekocht gelb.

Wasserhaltiges $Rh_2Cl_6 + 8H_2O$ mit 36,92 Rh, 37,66 Cl und 25,42 H_2O entsteht beim Lösen von alkalifreiem Hydroxyd in HCl (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2.** 180), aus Kaliumrhodiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure (Berzelius, B. **13.** 437); amorphe, dunkelrothe, glasartige Masse, verliert bei starkem Erhitzen kein Cl, zerfliesslich, in H_2O und Alk. leicht, in Ae. unlösl.

Kaliumrhodiumchloride. $\mathbf{Rh_2Cl_6 . 4KCl + 2H_2O}$ mit 39,47 KCl, 55,76 Rh_2Cl_6 und 4,77 H_2O entsteht durch Glühen von 1 Thl. Rh mit 1 Thl. KCl im Cl-Strom, aus Natriumrhodiumchlorid-Lsg. und KCl (Berzelius l. c.; Gmelin-Kraut, III. 1274; Claus, Beitr. 72); starkglänzende, klare, dunkelrothe, nadelförmige Prismen, wird beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd bald heller roth und trübe (Seubert und Kobbé, B. **1890.** 2557).

$\mathbf{Rh_2Cl_6 . 4KCl + 6H_2O}$ mit 36,04 KCl, 50,91 Rh_2Cl_6 und 13,05 H_2O entsteht bei freiwilligem Verdunsten einer mit konz. KCl-Lsg. versetzten Lsg. von Rhodiumchlorid (Claus, Beitr. 72). Dunkelrothe, trikline Prismen, verliert an der Luft $3H_2O$.

Natriumrhodiumchlorid $Rh_2C_6 . 6NaCl + 18H_2O$ entsteht wie das K-Salz aus 1 Thl. Rh und 2 Thln. NaCl. Nach Wollaston rhombische Säulen von 75° Kantenwinkel, nach Descotils Octaëder (Gmelin-Kraut, III. 1275). Grosse, starkglänzende, tiefkirschrothe, ins Schwärzliche spielende, trikline Prismen, lösl. in 1,5 Thln. H_2O, unlösl. in Alk., verwittert leicht und schmilzt bei 50° im Krystallwasser (Berzelius, A. **13.** 437; Claus, Beitr. **1854.** 69; Leidié, C. r. **106.** 1076; Ch. C. **1888.** 825).

Ammoniumrhodiumchlorid $Rh_2Cl_6 . 4NH_4Cl + 2H_2O$ mit 31,87 NH_4Cl, 62,77 Rh_2Cl_6 und 5,36 H_2O entsteht durch Erhitzen von

$Rh_2Cl_6 . 4NH_4Cl + 3H_2O$ (s. u.) (Claus, Beitr. **1854**. 73). Lange, schwarzrothe, sehr glänzende, vierseitige Säulen, im durchfallenden Licht granatroth, in H_2O lösl., in Alk. unlösl. (Vauqelin, A. ch. **93**. 204; Claus l. c.; Wilm, B. **1883**. 3033). Leidié (C. r. **106**. 1076; **107**. 224) vermochte das Salz nicht darzustellen.

$Rh_2Cl_6 . 6NH_4Cl + 3H_2O$ mit 31,04 NH_4Cl, 61,13 Rh_2Cl_6 und 7,83 H_2O entsteht beim Mischen von wässerigem Natriumrhodiumchlorid mit konz. NH_4Cl-Lsg. Man lässt an einem warmen Orte kryst., kann auch vor dem Versetzen mit NH_4Cl das NaCl durch rauchende HCl ausfällen (Claus, Beitr. **1854**. 71; J. **1855**. 423; Leidié l. c.; Wilm, B. **1883**. 1033); gleicht dem Na-Salze, vierseitige, rhombische Säulen (Keferstein, P. A. **90**. 281), verliert an trockener Luft H_2O ohne zu verwittern. In H_2O wlösl., in Alk. unlösl.

Baryumrhodiumchlorid $Rh_2Cl_6 . 3BaCl_2$ entsteht beim Erhitzen von $BaCl_2$ im Cl-Strom (Bunsen, A. **146**. 276).

Bleirhodiumchlorid $Rh_2Cl_6 . 3PbCl_2$ wird aus Alkalimetallrhodiumchlorid durch Bleiacetat hellrosenroth gefällt (Claus, Beitr. **1854**; J. **1855**. 423).

Rhodiumchlorürchlorid Rh_2Cl_5 (?) entsteht durch Glühen von Rh im Cl-Strom (Berzelius, A. **13**. 437).

Rhodium und Jod.

Rhodiumjodid Rh_2J_6 (?) mit 21,3 Rh und 78,7 J entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellnng von Jodopurpureorhodiumjodid als schwarze Masse (Jörgensen, J. pr. **27**. 468); durch Fällen von Rhodium-Lsg. mit KJ (Claus, Beitr. **1854**).

Rhodium und Schwefel.

Rhodiumsulfür RhS; MG. 136,08 mit 76,50 Rh und 23,50 S entsteht beim Erhitzen von Rh in S-Dampf (Berzelius, Gmelin-Kraut, III. 1267), durch Weissglühen von Ammoniumrhodiumchlorid mit S (Vauquelin, A. ch. **88**. 167; Schw. **12**. 265), durch Fällen von Natriumrhodiumchlorid-Lsg. in H_2O mit H_2S (Fellenberg, P. A. **50**. 63; Gibbs, J. pr. **91**. 171). Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Rh mit 20 bis 30 Thln. Pyrit, Ausziehen der Masse mit HCl und starkes Erhitzen (Debray, C. r. **97**. 1333), durch Fällen von Rh-Lsg. mit H_2S, Lösen des erhaltenen Niederschlags in Schwefelammonium und Fällen durch verd. H_2SO_4 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **96**. 152; B. **1883**. 579); geschmolzen eine blauweisse, metallische Masse, verliert beim Erhitzen an der Luft sämmtlichen S und ist unlösl. in Säuren.

Rhodiumsesquisulfid Rh_2S_3; MG. 304,14 mit 68,46 Rh und 31,54 S entsteht beim Erhitzen von trockenem Rhodiumsesquichlorid in H_2S auf 360°, durch ungenügendes Fällen einer auf 100° erh. Rh-Lsg. mit H_2S (Leidié, C. r. **106**. 1553; Ch. C. **1888**. 962), schwärz-

liche, kryst. Blätter, in Königswasser und Br lösl., nicht in Schwefelalkalien und Säuren, zersetzt sich selbst bei Eisenschmelzhitze nicht vollständig.

Kaliumrhodiumsulfid. Der aus Rh-Lsg. durch H_2S gefällte Niederschlag löst sich in wässerigem Schwefelkalium (Berzelius l. c.).

Rhodiumsulfhydrat $Rh_2(SH)_6$ wird bei 100° aus Rh-Lsg. durch überschüssigen H_2S gefällt (Leidié l. c.); voluminös, braunschwarz, gibt beim Erhitzen mit viel H_2O im zugeschmolzenen Rohre auf 100° Rh_2S_3.

Rhodiumsulfit $Rh_2(SO_3)_3 + 6H_2O$ mit 37,48 Rh, 8,59 O, 33,48 SO_2 und 19,45 H_2O entsteht beim Lösen des gelben Hydroxyds in H_2SO_3; undeutlich kryst., fast weiss, lösl. in H_2O, nicht in Alk., entwickelt beim Erhitzen SO_2.

Kaliumrhodiumsulfit $Rh_2(SO_3)_3 . 3K_2SO_3 + 6H_2O$ entsteht beim Erwärmen von Kaliumrhodiumchlorid mit viel überschüssigem, saurem Kaliumsulfit; weisses Krystallpulver, zersetzt sich erst weit über 220° und wird dabei dunkler, bei Glühhitze grau, entwickelt SO_2 und hinterlässt Rh und K_2SO_4. In H_2O fast unlösl., in Säuren schwerlösl.

Natriumrhodosulfit $4RhSO_3 . 6Na_2SO_3 + 9H_2O$. Zur Darstellung wird reines Rh mit NaCl gemengt, im Cl-Strom aufgeschlossen, die Lsg. durch Einleiten von HCl vom grössten Theil NaCl befreit und das Filtr. nach Bunsen (A. **146**. 279) mit einem grossen Ueberschuss einer ges. Natriumbisulfit-Lsg. versetzt. Die rothe Flüss. scheidet nun beim Erwärmen einen voluminösen Niederschlag aus. Blassgelbes Pulver, mit einem Stich ins Grünliche; in H_2O wlösl., beim Erwärmen mit HNO_3 llösl. unter Entwickelung von SO_2 (Seubert und Kobbé, B. **1890**. 2558).

Rhodiumoxydulsulfat $RhSO_4$(?) entsteht beim Glühen des Oxydsalzes an der Luft oder durch Erhitzen des Hydroxyds mit H_2SO_4 (Berzelius, Ann. Phil. **3**. 252; Schw. **22**. 317; K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1828**. 25; P. A. **13**. 427); schwarzes Pulver, unlösl. in H_2O und Säuren, gibt an KOH einen Theil der H_2SO_4 ab (Berzelius l. c.).

Rhodiumsulfat $Rh_2(SO_4)_3 + 12H_2O$; MG. 711,58 mit 29,26 Rh, 6,74 O, 33,68 SO_3 und 30,32 H_2O entsteht beim Erhitzen von Rhodiumsulfid mit rauchender HNO_3 (Berzelius l. c.; Gmelin-Kraut, III. 1268), durch Lösen des gelben Hydroxyds in H_2SO_4, Abdampfen und Entfernen der überschüssigen Säure mit Alk. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2**. 181). Kryst., weiss, ins Citronengelbe spielend, schmeckt sauer zusammenziehend. Nach Leidié (C. r. **107**. 234; Ch. C. **1888**. 1167) bei 440° getrocknet, ziegelrothe, hygroskopische Masse, die weder Doppelsulfate noch Alaune bildet und, mit grossem Ueberschuss von H_2O gekocht, basisches Sulfat $Rh_2(SO_4)_3 . Rh_2O_3$ bildet.

Kaliumrhodiumsulfat $Rh_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$ entsteht beim Mischen der Lsg. von 1 Thl. $Rh_2(SO_4)_3$ und 3 Thln. K_2SO_4 in H_2O als hellgelbe, amorphe Masse (Claus, Beitr. **1854**. 24). Ein unlösl. Salz entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Rhodiumkaliumcyanid mit konz. H_2SO_4 zur Trockne als feines, gelbes Krystallpulver (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2**. 182).

Natriumrhodiumsulfat $Rh_2Na_2(SO_4)_4$ entsteht bei Behandlung von Natriumrhodosulfit mit konz. H_2SO_4 (Bunsen, A. **146**. 265 und 281); feinkörniges Pulver von Lachsfarbe, in HCl, HNO_3 und Königswasser unlösl., zersetzt sich nicht bei 250°, zerfällt beim Glühen in Rh und Na_2SO_4 (Bunsen l. c.; Leidié, C. r. **107**. 236; Seubert und Kobbé, B. **1890**. 2560).

Rhodium und Stickstoff.

Rhodiumnitrit $Rh(NO_2)_2$(?) nur in Verbindung mit Alkalinitriten bekannt.

Kaliumrhodiumnitrit $K_6Rh_2(NO_2)_{12}$ entsteht beim Erhitzen einer Rhodiumchlorid-Lsg. mit Kaliumnitrit (Claus, Russ. Zeitschr. Pharm. **1**. 303; J. **1863**. 697) als orangegelbes, kryst. Pulver, wlösl. in H_2O, aus dieser Lsg. durch Alk. fällbar, llösl. in HCl und überschüssigem KNO_2, letztere Lsg. färbt sich mit NH_4HS schön dunkelroth (Claus l. c.; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 346; J. **1863**. 291; Leidié, C. r. **111**. 106 bis 109).

Natriumrhodiumnitrit $Na_6Rh_2(NO_2)_{12}$ entsteht aus Natriumrhodiumchlorid mit Natriumnitrit (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 341; J. pr. **91**. 171); weissgelbes Pulver, unlösl. in kaltem, wlösl. in kochendem H_2O; wird von konz. HCl sehr langsam, von HNO_3 schnell und vollständig zersetzt (Lang, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 5. 7, 5; Leidié l. c.).

Baryumrhodiumnitrit $Rh_2(NO_2)_6 . 3Ba(NO_2)_2$ entsteht beim Erhitzen einer Lsg. von Baryumrhodiumchlorid mit überschüssigem Baryumnitrit; weisses Pulver aus mikroskopischen, regulären Kryst., wlösl. in kaltem, leichter in heissem H_2O (Gmelin-Kraut, Hdb. III. 1276).

Rhodiumnitrat $Rh_2(NO_3)_6 + 4H_2O$; MG. 652,45 mit 31,97 Rh, 7,36 O und 60,67 ($HNO_3 + H_2O$) entsteht beim Lösen von Hydroxyd in HNO_3. Das aus $Rh_2(OH)_6$ erhaltene Nitrat ist roth, nicht kryst., wird durch Cu und Hg, nicht durch Ag gefällt (Wollaston, Gmelin-Kraut III. 1269; Phil. Transact. **1804**. 419); das Nitrat aus $Rh_2(OH)_6 + 2H_2O$ ist dunkelgelb, gummiartig, sehr hygroskopisch, in H_2O llösl., nicht in Alk. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2**. 185).

Rhodiumbasen.

Die den Kobalt- und Chrombasen analogen Verbindungen, bezw. deren Salze, sind weiss oder schwach gelb, in H_2O oder Säuren mehr oder weniger lösl. Die entsprechenden Hydrate, nur in wässeriger Lsg. bekannt, besitzen den Charakter starker Basen. Man unterscheidet drei Reihen von Salzen: Purpureo-, Roseo- und Luteosalze (Jörgensen, J. pr. [2] **25**. 346, 418; **27**. 433 bis 489; **29**. 409; **34**. 394; Blomstrand, J. pr. **27**. 189; Gibbs und Genth, Sill. Am. J. [2] **25**. 248; J. **1858**. 214; Berzelius, A. **13**. 437; Claus, N. Petersb. akad. Bull. **13**. 97; J. pr. **63**. 92; Jörgensen, J. pr. **42**. 209 bis 221; **45**. 274).

I. **Purpureorhodiumsalze** $(Rh_2 . 10 NH_3)\overset{I}{R}_6$.

Chlorpurpureorhodiumhydroxyd $(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2(OH)_4$ entsteht aus der entsprechenden Cl-Verbindung durch frisch gefälltes Ag_2O. Nur in Lsg. bekannt (Jörgensen l. c.).

Chlorpurpureorhodiumchlorid $(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_6$ entsteht beim Lösen von Rhodiumzink in Königswasser und Versetzen der Lsg. mit NH_3 bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages; kleine, gelbliche, diamantglänzende, rhombische Kryst., mit dem entsprechenden Co-Salz isomorph. In 179 Thln. H_2O von 14^0 lösl., leichter in heissem H_2O, nicht in Alk., wlösl. in heisser HCl, zersetzt sich nicht bei 190^0, wird in saurer Lsg. von Zn schnell zersetzt, von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. HBr fällt Chlorpurpureorhodiumbromid $(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2Br_4$, KJ Chlorpurpureorhodiumjodid $(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2J_4$, HNO_3 fällt $[(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2](NO_3)_4$, Siliciumfluorwasserstoffsäure fällt $[(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2](SiFl_6)_2$. Bildet mit Wasserstoffplatinchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Natriumrhodiumchlorid Doppelsalze. $Na_2S_2O_6$ fällt farblose Nadeln des Dithionats, NH_4HS erst nach Zusatz von Alk. einen noch nicht hinreichend untersuchten, orangerothen Niederschlag. Das saure Sulfat $[(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2](SO_4)_2 + 3 H_2SO_4$ entsteht aus 1 Thl. Chlorid und 3 Thln. konz. H_2SO_4, als schwefelgelbe, glänzende Prismen, das neutrale Sulfat $[(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2](SO_4)_2 + 4 H_2O$ bei Neutralisation des Hydroxydes mit verd. H_2SO_4 (Jörgensen l. c.; Topsoë, J. pr. 27. 433).

Brompurpureorhodiumbromid $(Rh_2 . 10 NH_3)Br_6$ entsteht beim Lösen von Rhodiumzink in HBr, beim Erhitzen von Roseorhodiumhydrat mit der zweifachen Menge HBr auf dem Wasserbade, beim Digeriren von Chlorpurpureorhodiumchlorid mit konz. HBr nach vorangegangener Lsg. in 7 %iger Natronlauge; hellgelbe, rhombische Kryst., in H_2O wlösl., nicht in Alk. und verd. HBr. Aus der wässerigen Lsg. fällt HCl das Chlorid, KJ dunkelgelbe, trikline Kryst. des Bromjodids, verd. HNO_3 hellgelbes Nitrat $[(Rh_2 . 10 NH_3)Br_2](NO_3)_4$, Kieselfluorwasserstoffsäure glänzende, gelbe Blättchen des Silicofluorids $[(Rh_2 . 10 NH_3)Br_2](SiFl_6)_2$. Wasserstoffplatinchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Natriumquecksilberbromid liefern Doppelsalze, verhält sich gegen Kaliumchromat, Natriumdithionat etc. wie das Chlorosalz (Jörgensen, Topsoë l. c.).

Jodpurpureorhodiumsalze $[(Rh_2 . 10 NH_3)J_2]\overset{I}{R}_4$ entsprechen den Chlor- und Bromderivaten:

Chlorid $[(Rh_2 . 10 NH_3)J_2]Cl_4$,
Jodid $(Rh_2 . 10 NH_3)J_6$,
Nitrat $[(Rh_2 . 10 NH_3)J_2](NO_3)_4$,
Siliciofluorid $[(Rh_2 . 10 NH_3)J_2](SiFl_6)_2$,
Sulfate $[(Rh_2 . 10 NH_3)J_2](SO_4)_2 + 6 H_2O$ und
$[(Rh_2 . 10 NH_3)J_2](SO_4)_2$

(Jörgensen, Topsoë l. c.).

Nitratopurpureorhodiumsalze $[(Rh_2 . 10 NH_3)(NO_3)_2]\overset{I}{R}_4$. Das Nitrat entsteht beim Sättigen von Rhodiumhydroxydammoniak mit HNO_3 und Abdampfen (Claus); neutrale, weisse Kryst. mit einem Stich ins Gelbliche, llösl. in H_2O, nicht in Alk. (Gmelin-Kraut, Handb. III. 1272). Aus der Lsg. fällt HCl weisses Chlorid, Wasserstoffplatin-

chlorid hellgelbe, mikroskopische Nadeln, Kaliumdichromat einen orangegelben Niederschlag (Jörgensen, J. pr. **31**. 49).

Nitritopurpureorhodiumhydroxyd, Xanthorhodiumhydroxyd $[(Rh_2.10NH_4)(NO_2)_2](OH)_4$ entsteht beim Behandeln des entsprechenden Chlorids mit frisch gefälltem Ag_2O. Nur in Lsg. bekannt, stark basisch.

Nitritopurpureorhodiumchlorid $[(Rh_2.10NH_3)(NO_2)_2]Cl_4$ entsteht aus dem entsprechenden Nitrat durch Behandeln mit HCl und Alk.; gelblichweisse, kleine Octaëder, in H_2O llösl., wird beim Kochen mit NaOH zersetzt (Jörgensen l. c.).

Nitritopurpureorhodiumbromid $[(Rh_2.10NH_3)(NO_2)_2]Br_4$ entsteht aus dem Nitrat durch Behandeln mit HBr; kryst., weisser Niederschlag (Jörgensen l. c.).

Nitritopurpureorhodiumsulfate. Saures Salz $[(Rh_2.10NH_3)(NO_2)_2](SO_4)_2 + 3H_2SO_4$ entsteht aus dem Chlorid und kalter, konz. H_2SO_4; lange, farblose Nadeln.

Normales Salz $[(Rh_2.10NH_3)(NO_2)_2](SO_4)_2$ wird aus dem sauren Sulfat durch Alk. abgeschieden; lange, breite, farblose, glänzende Nadeln (Jörgensen l. c.).

Nitritopurpureorhodiumnitrat $[(Rh_2.10NH_3(NO_2)_2](NO_3)_4$ entsteht beim Erhitzen von 5 g Chloropurpureorhodiumchlorid mit 50 ccm H_2O und 30 ccm 7%iger Natronlauge bis zur Lsg., Versetzen der erkalteten Lsg. mit Natriumnitrit und verd. HNO_3. Weisses Krystallpulver, schwerlösl. in kaltem H_2O, leicht in konz. HNO_3 und heissem H_2O. Die Lsg. gibt beim Kochen mit konz. HNO_3 salpetrige Säure, mit verd. HCl Stickstoffoxychloride (Jörgensen l. c.).

Nitritopurpureorhodiumsilicofluorid $[(Rh_2.10NH_3)(NO_2)_2](SiFl_6)_2$ entsteht beim Behandeln einer Nitrat-Lsg. mit Siliciumfluorwasserstoffsäure; Niederschlag aus weissen, seideglänzenden, mikroskopischen Tafeln (Jörgensen l. c.).

II. **Roseorhodiumsalze** $(Rh_2.10NH_3)\overset{I}{R}_6 2H_2O$.

Roseorhodiumhydroxyd, Rhodiumoxydhydratammoniak $(Rh_2.10NH_3)(OH)_6 + 2H_2O$ entsteht bei mehrtägigem Digeriren des Chlorochlorids mit Ag_2O (Claus, Beitr. **1854**. 85), durch längeres Erhitzen des Chloropurpureohydrates auf dem Wasserbade und Behandeln mit Ag_2O (Jörgensen, J. pr. **34**. 394); gelbliche Salzmasse, in H_2O lösl., reagirt stark alkalisch (Claus l. c.).

Roseorhodiumchlorid $(Rh_2.10NH_3)Cl_6 2H_2O$ aus der Base mit konz. HCl (Jörgensen).

Roseorhodiumbromid $(Rh_2.10NH_3)Br_6 2H_2O$ aus einer Lsg. von Roseonitrat oder einer kochenden Lsg. des Chloropurpureochlorides in NaOH mit konz. HBr; kleine, blassgelbe Octaëder oder sechsseitige Tafeln, in kaltem H_2O llösl.; wird durch Natriumplatinbromid zinnoberroth gefällt (Jörgensen).

Roseorhodiumsulfat $(Rh_2.10NH_3)(SO_4)_3 5H_2O$ aus der Base und H_2SO_4 (Claus l. c.); grosse, gelblichweisse, prismatische Kryst., zersetzt sich nicht bei 180° (Claus); weisses, kryst. Pulver, in kaltem H_2O unlösl., in warmem lösl. und aus dieser Lsg. in grossen, quadratischen Prismen anschiessend (Jörgensen).

Roseorhodiumnitrat $(Rh_2.10NH_3)(NO_3)_6 2H_2O$ aus der Base und verd. HNO_3; weisser, glänzender Niederschlag, in kaltem H_2O ziemlich llösl.

Roserhodiumnitratplatinchlorid $(Rh_2.10NH_3)(NO_3)_2.PtCl_62H_2O$ wird aus der Nitrat-Lsg. durch Platinchlorid in orangegelben Prismen gefällt (Jörgensen l. c.).

Roseorhodiumorthophosphat $(Rh_2.10NH_3)(HPO_4)_36H_2O$? aus dem Hydrat mit 10% Phosphorsäure; hellgelbe Kryst., in kaltem H_2O wlösl., leichter in heissem (Claus, Jörgensen).

Roseorhodiumnatriumpyrophosphat $(Rh_2.10NH_3)(P_2O_7Na)_225H_2O$ wird aus der mit HCl neutralisirten Lsg. des Hydrates durch Natriumpyrophosphat als schneeweisser, seideglänzender Niederschlag gefällt.

Roseorhodiumkarbonat $(Rh_2.10NH_3)_3(CO_2)3H_2O$ aus dem Hydrat und CO_2; weisse, luftbeständige Kryst. (Claus, Beitr. **1854**. 85).

Roseorhodiumkobalticyanid $(Rh_2.10NH_3)Co_2(CN)_{12}2H_2O$ aus einer mit verd. H_2SO_4 etwas übersättigten Lsg. des Hydrates mit Kobalticyanid; blassgelbe, luftbeständige, kleine Kryst.

III. **Luteorhodiumsalze.** **Luteorhodiumchlorid** $(Rh.6NH_3)Cl_3$ entsteht beim Erhitzen von Chloropurpureorhodiumchlorid mit konz. NH_3 auf 100 bis 102°; diamantglänzende, leicht verwitternde Kryst. (Jörgensen, J. pr. **44**. 48).

Luteorhodiumsulfat $(Rh.6NH_3)_2(SO_4)_3 + 5H_2O$, farblose, diamantglänzende Nadeln (Jörgensen l. c.).

Luteorhodiumnitrat $(Rh.6NH_3)(NO_3)_3$. Durch Erhitzen von Natriumroseorhodiumchlorid auf 110° und Behandeln mit H_2O und verd. HNO_3; schneeweisses, aus quadratischem Tafeln bestehendes Pulver, in 48 bis 49 Thln. H_2O lösl. (Jörgensen l. c. und **44**. 63 bis 66).

Luteorhodiumorthophosphat $(Rh.6NH_3).PO_44H_2O$ (Jörgensen l. c.).

Luteorhodiumnatriumpyrophosphat $(Rh.6NH_3)_2.Na_2(P_2O_7)_323H_2O$ (Jörgensen l. c.).

Rhodium und Phosphor.

Rhodiumphosphate. Basisches Salz $2Rh_2(PO_4)_3+2Rh_2O_3+32H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Rhodiumsesquioxydhydrat mit konz. Phosphorsäure, beim Schmelzen dieser Säure mit Rh bei Glühhitze (Fischer, P. A. **18**. 257; Claus, N. Petersb. akad. Bull. **2**. 187); wlösl., liefert mit H geglüht Phosphorrhodium.

Normales Salz $Rh_2(PO_4)_2 + 6H_2O$; MG. 505,36 mit 41,18 Rh, 9,47 O, 28,03 P_2O_5 und 21,32 H_2O scheidet sich aus der Mutterlauge des vorigen beim Eindampfen bis zur Syrupdicke pulverig aus; unlösl. in Alk.

Rhodium und Arsen.

Arsenrhodium. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhält man ein Gemenge, das beim Glühen an der Luft As verliert und sprödes Rh hinterlässt (Wollaston, Phil. Transact. **1804**. 419; A. Gehl, **5**. 175).

Rhodium und Wismuth.

Wismuthrhodium. 1 Thl. Rh gibt mit 3 Thln. Bi zusammengeschmolzen eine in Königswasser unlösl. Legirung (Wollaston l. c.).

Rhodium und Kohlenstoff.

Rhodiumsesquicyanid $Rh_2(CN)_6$; MG. 364,08 mit 57,18 Rh und 42,82 CN entsteht beim Kochen von Kaliumrhodiumcyanid mit konz. Essigsäure (Martius, A. **107**. 373) als karminrothes Pulver.

Kaliumrhodiumcyanid $Rh_2(CN)_6.6KCN$ mit 48,28 $Rh_2(CN)_6$ und 51,72 KCN entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Rhodiumammoniumchlorid mit 1,5 Thln. KCN, Auslaugen mit heissem H_2O und Krystallisiren (Claus, A. **107**. 129; Beitr. **1854**; J. **1855**. 444), durch Glühen von fein vertheiltem Rh mit Ferrocyankalium (Martius, A. **117**. 373); vierseitige, trikline, farblose, durchsichtige, luftbeständige Kryst., in H_2O llösl., wlösl. in Alk. Beim Versetzen mit HCl wird kein Rhodiumcyanwasserstoff gebildet (Claus).

Rhodiumlegirungen.

Rh_2Sn_3 durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. fein vertheiltem Rh mit 30 bis 50 Thln. Sn und darauffolgendes Behandeln mit HCl; bei 0° metallglänzende Kryst., die durch konz. HCl in schwarze, graphitähnliche Schuppen verwandelt werden (Debray, A. ch. [3] **61**. 83).

Rh und Zn. Fein vertheiltes Rh löst sich leicht in schmelzendem Zn unter starker Wärmeentwickelung (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 418); nach Bunsen (A. **146**. 278) beschleunigt man die Lsg. durch Aufstreuen von etwas NH_4Cl auf das schmelzende Zn. Behandelt man die Legirung mit HCl und erh. im Vakuum auf 400°, so verpufft sie und wird in Königswasser unlösl.; HNO_3 verstärkt die Verpuffung.

Rh und Pb. 3 Thle. Pb verbinden sich mit 1 Thl. Rh beim Zusammenschmelzen unter Licht- und Wärmeentwickelung. Nach dem Behandeln mit HNO_3 erhält man glänzende Kryst. und eine schwarze Masse. Letztere enthält O-Verbindungen des N und verpufft bei 400°, bringt explosive Gasgemenge zur Entzündung (Deville und Debray, C. r. **104**. 1470, 1577; B. **1887**. 454; C. r. **44**. 1101).

Rh und Cu. Eine durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Rh und 3 Thln. Cu erhaltene Legirung wird vollständig von HNO_3 gelöst (Wollaston l. c.; Gmelin-Kraut, Hdb. 6. Aufl. III. 1278).

Rh und Ag, leicht dehnbare, schmelzbare Legirung (Wollaston l. c.).

Rh und Fe. Stahl erhält durch 1 bis 2% Rh grössere Härte. Die Legirung aus gleichen Theilen Stahl und Rh zeigt SG. 9,176.

schöne Farbe und sehr glatte, nicht anlaufende Oberfläche (Faraday und Stodart, Gilb. A. **66**. 197).

Rh und Au findet sich in der Natur als Rhodiumgold, sprödes Mineral mit 34 bis 43% Rh (Del Rio, A. ch. **29**. 137), dessen Existenz Naumann bezweifelt (Naumann, Elemente der Mineralogie. **1885**. 311). Mit 4 bis 5 Thln. Au zusammengeschmolzen liefert Rh eine goldfarbene, sehr dehnbare, schwer schmelzbare und in Königswasser unlösl. Legirung (Wollaston l. c.).

Rh und Pt. Die Legirung mit 30% Rh ist leichter schmelzbar, als reines Rh, lässt sich gut bearbeiten und wird von Königswasser nicht angegriffen (Deville und Debray, C. r. **44**. 1101; J. **1857**. 260).

Stavenhagen.

Palladium.

Pd; AG. 106,35; W. 2 und 4.

Geschichtliches. 1803 von Wollaston entdeckt.

Vorkommen. Fehlt nie im Platinerz; gediegen in einzelnen Körnern, gemengt mit Platinerz, in Brasilien; kleine Mengen von Pd sind neben Au und Selenblei am Harz zu Tilkerode gefunden. Eine Legirung von Pd mit Au (und auch etwas Ag) findet sich im brasilianischen Goldsande. Nach Roessler (A. **180**. 240) enthält das meiste Blicksilber kleine Mengen von Pd.

Darstellung. 1. *Aus Platinerz.* Nach v. Schneider (A. Suppl. 5. 264) wird die Lsg. der Platinmetalle in Königswasser sehr lange mit ziemlich bedeutendem Ueberschuss von Natron gekocht. Hierdurch werden sämmtliche höhere Chloride der Platinmetalle mit Ausnahme des Pt selbst in niedere Chloride verwandelt, welche durch NH_4Cl nicht gefällt werden. Nachdem aus der mit HCl angesäuerten Lsg. durch NH_4Cl der grösste Theil des Pt ausgefällt worden, werden die übrigen Platinmetalle (nebst einer kleinen Menge Pt) aus dem siedendheissen Filtr. durch hineingestelltes Kupferblech gefällt. HNO_3 löst aus dem abgeschiedenen Metallpulver Pd und Cu; ersteres kann aus der Lsg. durch Schütteln mit Hg entfernt werden.

Bunsen (A. **146**. 265) schlägt, nachdem das Pt als Platinsalmiak ausgefällt worden, die Platinmetalle durch Fe nieder, glüht den Niederschlag mit 0,33 bis 0,5 seines Gewichts an NH_4Cl schwach im hessischen Tiegel, bis nur noch Dämpfe von Fe_2Cl_6 entweichen, und dampft das Produkt mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte roher HNO_3 bis zur Syrupsconsistenz ein. Aus der wässerigen Lsg., welche Pt als Chlorid, Pd als Chlorür enthält, wird ersteres durch KCl gefällt. Das Filtr. wird in einer verschliessbaren Flasche unter häufigem Umschütteln vollständig mit Cl gesättigt, wodurch alles Pd als zinnoberrothes Kaliumpalladiumchlorid, gemengt mit kleinen Mengen Pt-, Rh- und Ir-Doppelsalz, gefällt wird. Der Niederschlag wird in kochendem H_2O gelöst und mit etwas Oxalsäure verdampft. Wird der Rückstand in KCl-Lsg. wieder aufgenommen, so bleibt fast reines Kaliumplatinchlorid zurück; aus dem braunen Filtr. kryst. zunächst lauchgrünes Kalium-

palladiumchlorür; das in Lsg. bleibende Pd wird, nachdem kleine Mengen Fe und Cu durch Neutralisation mit NaOH gefällt worden, durch vorsichtige Fällung mit KJ niedergeschlagen; der Niederschlag, im H-Strom geglüht, hinterlässt reines Pd.

Roessler (W. J. **1866.** 175) löst das Erz in Königswasser, fällt aus der überschüssiges Cl enthaltenden Lsg. Pt und Pd gemeinschaftlich durch KCl als Doppelchloride, reduzirt dieselben durch Glühen im H-Strome, wäscht mit H_2O das KCl aus und fällt aus der neutralisirten Lsg. in Königswasser das Pd mittels $Hg(CN)_2$. Grössere Mengen der Doppelchloride werden besser durch Glühen bei Luftabschluss in die Chlorürverbindungen verwandelt; aus deren Lsg. in H_2O werden alsdann die Metalle durch Zn gefällt und letztere mit HNO_3 behandelt, welche das Pd auflöst.

Wilm (B. **1880.** 1198; **1881.** 629; **1882.** 241) empfiehlt, das Filtr. vom Platinsalmiak mit einem Ueberschuss von NH_3 zu kochen und nach der Filtration mit HCl zu behandeln. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der entweder (wenn rein gelb) aus fast reinem Palladosamminchlorid besteht oder (wenn schmutziggelb) Rhodiumchloridammoniak enthält, welch letzteres in kaltem wässerigem NH_3 unlösl. ist. Behandelt man daher den Niederschlag noch einmal mit NH_3 und HCl, so wird reines Palladosamminchlorid ausgeschieden (siehe auch die Methode von Heräus in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung, S. 1007).

2. *Aus dem Pd-haltigen Golde.* Cox (Phil. Mag. **23.** 16) schmilzt den brasilianischen Goldstaub mit seinem gleichen Gewichte Ag und etwas KNO_3 zusammen, giesst die erhaltene Legirung in Stangen und schmilzt dieselben noch einmal im Graphittiegel mit dem gleichen Gewichte an Ag unter Umrühren zusammen; die Legirung wird hierauf durch Granuliren zertheilt und die feinen Metallkörner werden mit mässig verd. HNO_3 in einer Porzellanschale erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Es bleibt Au zurück, welches noch 2 Stunden lang mit starker HNO_3 ausgekocht wird. Aus der salpetersauren Lsg. wird zunächst Ag mit NaCl und alsdann Pd (nebst Cu und Pb) durch Zn gefällt. Das schwarze Pulver wird wieder in HNO_3 gelöst; aus dieser Lsg. wird das Pd durch aufeinanderfolgende Uebersättigung mit NH_3 und HCl als Palladosamminchlorid ausgeschieden (siehe auch Opificus, D. **224.** 416).

3. Pd-Verbindungen verwandelt man in Palladosamminchlorid (durch Uebersättigung mit NH_3 und darauffolgende Fällung mit HCl) oder in Palladiumjodür (durch vorsichtige Fällung mit nicht überschüssigem KJ) oder in Palladiumcyanür [durch Fällung der neutralen Lsg. mit $Hg(CN)_2$] und glüht die erhaltenen Niederschläge (das Jodür im H-Strom).

Eigenschaften. Pd ist in Farbe und Glanz dem Ag, sowie dem Pt ähnlich; es lässt, in H_2O fein verteilt, das Licht mit rother Farbe durch; das auf nassem Wege oder durch Glühen erhaltene Pd ist grau, schwammförmig. SG. des reinen, geschmolzenen Metalls bei 22,5° nach Deville und Debray (C. r. **44.** 1101; A. ch. [3] **56.** 385; D. **154.** 383) 11,4. Das elektrische Leitungsvermögen fand Matthiessen (P. A. **103.** 428) bei 17,2° 12,64 (das des Ag bei

$0^{\circ} = 100$ gesetzt). Der S. liegt nach Becquerel (C. r. 57. 855) zwischen 1360 und 1380°, nach Violle (C. r. 87. 981) bei 1500°. Die spez. Wärme fand letzterer bei $0^{\circ} = 0{,}0582$, bei $t^{\circ} = 0{,}0582 + 0{,}00002\,t$, die latente Schmelzwärme = 36,3 Cal. Pd ist unter den Platinmetallen das am leichtesten schmelzbare; bei der Schmelzhitze des Ir verdampft es unter Ausstossung grüner Dämpfe. In starker Glühhitze ist es schweissbar und schmiedbar; es lässt sich leicht in dünne Blätter auswalzen und zu Draht ausziehen. Schwammförmiges Pd lässt sich zu Blech u. s. w. verarbeiten, wenn es im Knallgasgebläse geschmolzen oder im glühenden Zustande einem starken Drucke ausgesetzt wird. Pd ist dimorph; das zu Tilkekode im Harz gefundene kryst. nach G. Rose in hexagonalen, mikroskopischen Tafeln mit ausgezeichneter Spaltbarkeit, parallel den Endflächen; das gediegene Pd aus Brasilien hat faseriges Gefüge, in welchem Haidinger reguläre Octaëder beobachtet hat.

Pd, an der Luft schwach geglüht, läuft blau an, erhält jedoch. stärker erh. und schnell abgekühlt, seinen Metallglanz wieder, während des Schmelzens absorbirt es O, welcher während des Erkaltens erst dann frei wird, wenn die Oberfläche des Metalls schon erstarrt ist und Höhlungen im Innern der Masse erzeugt. Glüht man Palladiumschwamm im Luftstrom, so nimmt er nach Wilm (B. **1882**. 2225) 6,68 % O auf (die Formel Pd_2O verlangt 6,98 %) und bildet alsdann eine homogene, schwarzgraue Masse, welche durch HCl augenblicklich, unter Bildung von $PdCl_2$, reduzirt wird.

Pd verhält sich gegen Säuren wesentlich anders, als die übrigen Platinmetalle; in HNO_3 löst es sich namentlich in der Wärme (auch in der Kälte leicht, wenn es mit Cu oder Ag legirt ist (v. Schneider. A. Suppl. 5. 264)) leicht unter Bildung von Palladiumoxydulnitrat. Das aus den Lsgn. der Salze reduzirte, fein verteilte Pd löst sich ferner in HCl bei Luftzutritt. H_2SO_4 greift Pd-Blech oder -Draht nur wenig an, löst jedoch pulverförmiges Pd in der Wärme, wenn auch schwierig. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser. Auch HJ löst Pd unter H-Entwickelung. Bringt man auf Pd-Blech einen Tropfen einer Auflösung von J in Alk. und lässt an der Luft freiwillig verdampfen, so bleibt ein schwarzer Fleck, welcher in der Hitze wieder verschwindet (Pt-Blech wird von J oder HJ nicht angegriffen). Durch Schmelzen mit KHO und KNO_3 wird Pd, wenn auch schwierig, oxydirt; durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in schwefelsaures Palladiumoxydul verwandelt. — In einer Alk.- oder Leuchtgasflamme zum Glühen erh., überzieht sich Pd mit einer dicken Schicht von Kohle; Palladiumschwamm schwillt hierbei zu dem Mehrfachen seines Volumens auf (Wöhler, A. **184**. 128). Glühender Pd-Draht zersetzt viele Kohlenwasserstoffe in C und H (Coquillon, C. r. **84**. 1503; Wilm, B. **1881**. 874). — Ueber das Verhalten des Pd zum H siehe den folgenden Abschnitt.

Von den salzartigen Verbindungen des Pd sind besonders die Palladiumoxydulsalze beständig, während die Palladiumoxydsalze leicht zu Palladiumoxydulsalzen reduzirt werden. Im Uebrigen zeigen die Pd-Verbindungen vollständige Analogie in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den entsprechenden Pt-Verbindungen, mit denen sie meist isomorph sind. Mit NH_3 bilden sie Salze von Pd-Basen, welche den Pt-Basen analog zusammengesetzt sind. Auch die Nei-

gung des PtO, mit SO_2 resp. N_2O_3 wohlcharakterisirte beständige Doppelverbindungen einzugehen, findet sich bei dem PdO wieder. Die Pd-Salze haben eine ähnliche Farbe, wie die Lsg. des Pt in Königswasser; sie werden meist in der Glühhitze unter Bildung von metallischem Pd zersetzt; leichter und schon bei gelinder Wärme erfolgt die Reduktion im H-Strome. Die Lsg. des $PdCl_2$ verhält sich gegen Reagentien in anderer Weise als die Lsgn. des Sulfats und Nitrats. KOH erzeugt in der Lsg. des $PdCl_2$ einen gelbbraunen, in grossem Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. und durch Kochen wieder fällbaren Niederschlag; nach Fischer (P. A. **71**. 431) ist der in der Lsg. des Nitrats oder Sulfats erzeugte Niederschlag im Ueberschusse von KOH unlösl. Kohlensaure und doppeltkohlensaure Alkalien erzeugen (nach Fischer erst in der Siedehitze) braune Niederschläge, in einem Ueberschusse des Lösungsmittels (in Na_2CO_3 schwierig) lösl.; die Lsg. zersetzt sich in der Siedehitze. NH_3 erzeugt in der Lösung des Chlorürs einen braunen, dann fleischrothen Niederschlag, welcher sich in einem grossen Ueberschuss von NH_3 zu einer farblosen Flüss. löst, in welcher durch HCl ein gelber Niederschlag von Palladosamminchlorid erzeugt wird; die Lsgn. des Sulfats und Nitrats werden durch NH_3 nicht gefällt (nach Fischer scheidet sich wenig braunes basisches Salz ab). — Eine Lsg. von Quecksilberoxydulnitrat erzeugt in der Lsg. des Chlorürs einen grauschwarzen bis schwarzen Niederschlag; das Nitrat und Sulfat werden durch dieses Reagens nicht gefällt. Natriumphosphat und Borax erzeugen braune, Kaliumeisencyanür und -cyanid nach längerer Zeit oder in der Siedehitze grüne resp. braune (gallertartige) Niederschläge. $Hg(CN)_2$ gibt einen gelblichweissen Niederschlag von $Pd(CN)_2$, KJ einen schwarzen von PdJ_2, welcher im Ueberschusse von KJ lösl. ist. H_2S und NH_4HS fällen schwarzes Schwefelpalladium, unlösl. im Schwefelammonium, lösl. in HCl. $SnCl_2$ gibt einen braunen Niederschlag, welcher sich in HCl mit grüner Farbe löst. Zn, Fe, $FeSO_4$, Gerbsäure, Ameisensäure (in der Wärme, Fischer l. c.), H, P, Alk. (in der Siedehitze), Leuchtgas, Grubengas, Aethylen scheiden aus Pd-Lsgn. schwarzes Pd ab (Böttger, P. A. **106**. 495). — Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Pd-Verbindungen gegen NH_3, $Hg(CN)_2$ und KJ; diese Reaktionen finden zum Nachweise und zur Reindarstellung von Pd-Verbindungen Verwendung.

Salze des PdO_2 mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt. Das Chlorid ist in der Lsg. des Oxyds in HCl, sowie in der Lsg. des Metalls in Königswasser enthalten; die Lsg. des Chlorids ist sehr unbeständig und verwandelt sich leicht, schon wenn sie zum Sieden erh. wird, unter Abgabe von Cl in Palladiumchlorür; sie gibt jedoch, wie die Lsg. des entsprechenden Platinchlorids mit KCl und NH_4Cl in H_2O schwerlösl. kryst. rothe Niederschläge von Kalium- resp. Ammoniumpalladiumchlorid. Ausserdem sind noch einige Doppelsalze des Palladiumchlorids mit anderen Chlormetallen dargestellt.

AG ist nach der Berechnung von Meyer und Seubert 106,2, nach Clarke (Phil. Mag. [5] **12**. 101) 105,74, nach Keiser (Ch. N. **59**. 262) 106,35.

Verwendung. Das Pd ist vielfach zur Herstellung graduirter Skalen für wissenschaftliche Instrumente empfohlen worden, da es sich

hierzu wegen seiner silberweissen Farbe und Beständigkeit gegen H_2S eignet. Desgleichen sind versilberte Metallgegenstände mehrfach mit einem dünnen Ueberzuge von Pd versehen. Fein vertheiltes Pd (Palladiumschwamm) dient in der Gasanalyse zur Scheidung des H aus Gasgemischen (Hempel, B. 1879. 636, 1006), sowie zur gefahrlosen Verpuffung von H oder Kohlenwasserstoffen (Coquillon, C. r. 83. 394, 709; 86. 1197; 87. 795).

Palladium und Wasserstoff.

Palladiumwasserstoff. Darstellung. Metallisches Pd absorbirt, je nach seiner physikalischen Beschaffenheit und der T., verschieden grosse Mengen von H. Der durch Glühen von $Pd(CN)_2$ erhaltene Palladiumschwamm absorbirt 686 Vol. H (Graham, Phil. Mag. [4] **32**. 401, 503; P. A. **129**. 548; Lond. R. Soc. **16**. 422; **17**. 212; A. Supp. **6**. 284; P. A. **136**. 317). Leitet man nach Wilm (B. **1880**. 1198) über Palladiumschwamm, welcher durch Glühen von Palladosamminchlorid dargestellt worden, H, so erh. sich derselbe schon bei gewöhnlicher T.; eine augenblickliche Erwärmung der Kugelröhre (schon die Berührung mit der erwärmten Hand genügt) reicht hin, die Absorption einzuleiten. welche in kurzer Zeit ihr Maximum erreicht. Die Absorption des H durch Pd-Blech erfolgt in geringerem Grade; sie lässt sich in der Kälte steigern, wenn man das Blech mit H im Status nascendi zusammenbringt; so absorbirt nach Graham (l. c.) dünnes Pd-Blech mit Zn und verd. H_2SO_4 zusammengebracht, in einer Stunde 173 Vol. H. Wird die Pd-Platte als —Elektrode von 6 Bunsen'schen Elementen angewandt, so werden 200 Vol. H. absorbirt. 982,14 Vol. wurden absorbirt durch elektrolytisch aus der Lösung des $PdCl_2$ auf Pt-Draht ausgeschiedene Pd-Blättchen (Graham l. c., vergl. auch Lisenko, B. **1872**. 29.

Eigenschaften. Der aufgenommene H wird vom Pd mit bemerkenswerther Festigkeit gebunden. Im Vakuum entweichen bei gewöhnlicher T. nur Spuren desselben; leicht entweicht er jedoch bei 100° oder höherer T.; in einzelnen Fällen ist zur vollständigen Austreibung des H längere Glühhitze erforderlich (Böttger, J. pr. **117**. 193). Auch wenn das mit H beladene Pd als + Elektrode einer Zersetzungszelle eingeschaltet wird, wird es des H beraubt. Mit H ges. Palladiumschwamm erh. sich an der Luft häufig bis zum Erglühen (Wilm l. c.; Böttger, l. c.). Pd dehnt sich, wenn es H absorbirt, beträchtlich aus und zieht sich, wenn der H durch Glühen entfernt wird, auf ein kleineres Vol. als im ursprünglichen Zustande zusammen. Die Ausdehnung von Pd-Blech oder -Draht gibt sich meist durch starke, in die Augen fallende Krümmung zu erkennen (Dewar, Phil. Mag. [4] **37**. 424; Roberts [4] **38**. 51; Poggendorff, A. B. **1869**. 118; Smith, Am [5] 213; [6] 106; Wöhler, A. **184**. 128). Pd-Draht, welcher mit H beladen ist, zeigt Farbe und Glanz des Pd; die Zähigkeit ist im Verhältniss von 100 : 81,3 verringert; die elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 10,5° 5,9 (die des reinen Pd ist 8,1), wenn die des reinen Cu = 100 gesetzt wird. Wasserstoffpalladium besitzt deut-

lichen Magnetismus (Graham l. c.). Der Ausdehnungskoëffizient des im Maximum mit H beladenen Pd beträgt nach Dewar (N. Arch. ph. nat. **50**. 207) zwischen 0 und 50° ungefähr 0,000058, zwischen 0 und 80° 0,000066. Bei der Vereinigung des Pd mit H werden nach Favre (C. r. **68**. 1306; **78**. 1257) 41,54 cal., nach Moutier (C. r. **79**. 1242) 41,47 Cal. frei. Die Verbindungswärme wächst mit der T. zwischen 20 und 170°. Vergl. über andere Konstanten die Arbeiten von Graham, Dewar.

Das im Maximum mit H beladene Pd enthält auf 1 At. des letzteren 0,772 At. H, entsprechend der Formel Pd_3H_2 (Dewar, N. Arch. ph. nat. **50**. 207) oder annähernd der Formel PdH. Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] **2**. 273) haben aus der Tension des in höherer T. aus dem Palladiumwasserstoff entwickelten H den Schluss gezogen, dass sich 2 At. Pd mit 1 At. H chemisch vereinigen, eine Mehraufnahme von H jedoch durch einfache Absorption erfolgt. Die günstigste T. für die Bildung der Verbindung Pd_2H ist nach den Genannten 100°, über 130° bildet sie sich nicht mehr. Auf Grund der physikalischen Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs gibt man jetzt jedoch wohl allgemein der bereits von Graham aufgestellten Ansicht den Vorzug, dass es sich hier um eine Legirung des Pd mit H, welcher in Folge der starken Kondensation metallische Eigenschaften angenommen hat, handle.

Der vom Pd absorbirte H reduzirt Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Kaliumeisencyanid zu Kaliumeisencyanür, Cl und J unter H_2O zu HCl und HJ, $HgCl_2$ zu HgCl und metallischem Hg. Andererseits wird bei Zutritt der Luft aus KJ J frei gemacht, Indigolösung entfärbt, NH_3 in salpetrige Säure umgewandelt, Benzol zu Phenol, CO zu CO_2 oxydirt, mit H und O geschüttelt gibt Palladiumwasserstoff reichlich H_2O_2. Ueber die oxydirenden Wirkungen, welche Palladiumwasserstoff ausübt, vergl. die Arbeiten von Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. phys. Ch. **1**. 396; **2**. 1; B. **1883**. 118), Baumann (Zeitschr. f. phys. Ch. 5. 244; B. **1883**. 2146), Traube (B. **1882**. 222, 2428; **1883**. 123; **1885**. 1877).

Palladiumhydrür. Eine unzweifelhaft chemische Verbindung des Pd mit H wird nach Graham (l. c.) erhalten, wenn eine Lsg. von Palladiumsulfat durch eine Lsg. von unterphosphorigsaurem Natron zersetzt wird; schwarzes Pulver, welches sich schon bei 0° unter Entwickelung von H zersetzt und reines, H-freies Pd hinterlässt, welches die Fähigkeit, H zu absorbiren, nicht besitzt, sondern erst nach erfolgtem Ausglühen erlangt.

In Folge der Fähigkeit des Pd, H zu absorbiren, ist vorgeschlagen worden, dasselbe zur quantitativen Bestimmung des in geschlossenen Röhren ausgeschiedenen H, sowie zur Darstellung dieses Gases in chemisch reinem Zustande zu verwenden (Tschirikow, B. **1882**. 742).

Palladium und Sauerstoff.

Pd bildet mit O neben dem weniger untersuchten Palladiumsuboxyd Pd_2O zwei Oxyde von ausgesprochenem basischem Charakter: Palladiumoxydul PdO und Palladiumoxyd PdO_2.

Palladiumsuboxyd Pd_2O; MG. 228,66; 100 Thle. enthalten 93,02 Pd, 6,98 O, bildet sich (Gmelin-Kraut III. 1228), wenn basisches Palladiumkarbonat in einer Retorte so lange schwach geglüht wird, als noch Gase entweichen; nach Wilm (B. **1882**. 2225 aus JK **1882**. 240), wenn reiner Palladiumschwamm in einer Kugelröhre im Luftstrom erh. wird, bis das Gewicht konstant bleibt. Schwarzes (schwarzgraues, Wilm) Pulver, verliert in starker Glühhitze O und gibt mit Säuren Pd und sich lösendes PdO.

Palladiumoxydul PdO; MG. 122,31; 100 Thle. enthalten 86,94 Pd und 13,05 O. Man erh. Palladiumnitrat gelinde oder glüht bei schwacher Hitze ein anderes Palladiumoxydulsalz mit K_2CO_3 und extrahirt mit H_2O. Dunkelgrau bis schwarz, metallähnlich, schwerlösl. in Säuren, wird durch starke Glühhitze zu Metall reduzirt. Das durch Erhitzen des Nitrats dargestellte PdO wird schon bei gewöhnlicher T. durch H unter lebhafter Feuererscheinung reduzirt (Wöhler, A. **174**. 60).

Palladiumhydroxydul PdH_2O_2 entsteht (nach Kane jedoch nicht frei von CO_2), wenn die wässerige Lsg. eines Palladiumoxydulsalzes mit einer Lsg. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 im Ueberschuss vermischt (und das Gemisch zum Sieden erh.?) wird. Dunkelbrauner Niederschlag, welcher, gelinde geglüht, das H_2O verliert und erst in starker Glühhitze zu Pd reduzirt wird; in Säuren ist es llösl., auch in siedender Lsg. von NH_4Cl unter Entweichen von NH_3 (Rose).

Palladiumoxyduloxyd $Pd_5O_6 = 4PdO + PdO_2$ entsteht nach Schneider (A. **141**. 519), wenn Palladiumsulfosalze mit der vierfachen Menge KNO_3 und etwas KOH geschmolzen werden und das nach der Lsg. durch H_2O zurückbleibende Pulver mit Königswasser behandelt wird; hellbraunes, völlig glanzloses Pulver, wird nicht von Königswasser angegriffen, durch H leicht reduzirt. In der Hitze sehr beständig, verliert durch anhaltendes heftiges Glühen O.

Palladiumoxyd PdO_2; MG. 138,12; 100 Thle. enthalten 76,89 Pd und 23,11 O, wird aus der Lsg. des Chlorids oder Kaliumdoppelchlorids durch KHO in der Hitze gefällt; entsteht (Mailfert, C. r. **94**. 860, 1186) bei Einwirkung von Ozon auf Nitrat, Chlorür oder Sulfür des Pd (vergl. Wöhler, A. **146**. 263, 375). Schwarz, verliert, schwach geglüht, die Hälfte seines O, stärker geglüht, die ganze Menge.

Palladiumhydroxyd PdH_2O_3 wird (stets kalihaltig) aus der Lsg. des Chlorids oder Kaliumdoppelchlorids durch KHO in der Kälte gefällt; braun, wird durch anhaltendes Kochen mit H_2O schwarz, langsam lösl. in Säuren mit gelber Farbe, gibt mit verd. HCl Cl und $PdCl_2$, mit Oxalsäure CO_2 und Palladiumoxydulsalz.

Palladium und Chlor.

Pd verbindet sich wie Pt mit Cl wesentlich in zwei Verhältnissen zu $PdCl_2$ und $PdCl_4$, von welchen die erstere Verbindung die beständigere ist. Beide geben mit anderen Chloriden gut charakterisirte Doppelsalze. Ausserdem ist noch eine Verbindung mit niedrigerem Cl-Gehalt und ein Oxychlorür dargestellt worden.

Palladiumsubchlorür PdCl entsteht nach Kane, wenn wasserfreies $PdCl_2$ bei Rothglut geschmolzen wird; dunkelrothbraun, kryst., schnell an der Luft zerfliessend. H_2O, Lsgn. von NH_4Cl, KJ oder NH_3 scheiden etwas metallisches Pd aus unter Bildung von $PdCl_2$; jedoch ist die Zersetzung nicht vollständig und die wässerige, dunkel gefärbte Lsg. scheint neben $PdCl_2$ noch eine andere Chlorverbindung zu enthalten.

Palladiumchlorür $PdCl_2 + 2H_2O$; MG. 213,01; 100 Thle. enthalten 49,93 Pd, 33,21 Cl und 16,86 H_2O; entsteht beim Lösen von Palladiumschwamm in HCl oder besser in Königswasser und Verdampfen zur Trockniss; nach Fellenberg durch Erhitzen von PdS im Cl-Strom. Im ersteren Falle schwarzbraune, hygroskopische Masse, im anderen rosenrothes Sublimat oder granatrothe Kryst. Schmilzt bei Rothglut unter Verlust von Cl; in starker Hitze, leichter im H-Strom wird es zu Pd reduzirt. Langsam, aber vollständig lösl. in H_2O mit dunkelgelbrother Farbe; Zusatz von HCl befördert die Löslichkeit. Kryst. aus der wässerigen Lsg. mit 2 Mol. H_2O in rothbraunen Kryst., welche bei gelinder Wärme H_2O-frei werden und sich in H_2O unter Abscheidung von basischem Salze lösen. Die Lsg. des $PdCl_2$ wird durch verschiedene Gase mehr oder weniger leicht reduzirt und ist nach Böttger (J.-B. des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. **1857/58**. 45; J. pr. **76**. 233) ein ausgezeichnetes Reagens für dieselben; ein mit mässig konz. $PdCl_2$-Lsg. getränkter Streifen von Leinen- und Baumwollenzeug färbt sich in einer Atmosphäre von Leuchtgas, CO, CH_4, Aethylen oder H innerhalb weniger Minuten intensiv schwarz. — Ueber die Reaktionen der Lsg. siehe oben bei Pd S. 877.

Kaliumpalladiumchlorür $PdCl_2 + 2KCl$; MG. 325,89; 100 Thle. enthalten 32,63 Pd, 23,95 K, 43,41 Cl; kryst. aus dem Gemische der Lsgn. der einzelnen Salze; entsteht auch durch Glühen des Kaliumpalladiumchlorids (Rössler, W. J. **1866**. 175; Fr. 5. 403). Mit Kaliumplatinchlorür isomorphe, vierseitige Säulen, welche nach Wollaston im durchfallenden Lichte nach der Axe roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen, nach Berzelius keinen Dichroïsmus zeigen. Schmilzt unter Verlust von etwas Cl, zerfällt in stärkerer Glühhitze in KCl und schwammiges Pd. Die Reduktion erfolgt äusserst schwierig, selbst auf Zusatz von Oxalsäure (Rössler l. c.), leicht und vollständig durch Glühen im H-Strom. Llösl. in H_2O mit dunkelrother Farbe, in Alk. fast unlösl., wird aus der ges. Lsg. in H_2O durch absoluten Alk. in goldgelben, glänzenden Blättchen gefällt. Durch Kochen der wässerigen Lsg. mit Alk. (auch mit SO_2) wird metallisches Pd niedergeschlagen.

Natriumpalladiumchlorür $PdCl_2 + 2NaCl$, roth, zerfliesslich, in Alk. lösl.

Ammoniumpalladiumchlorür $PdCl_2 + 2NH_4Cl$; MG. 283,85; 100 Thle. enthalten 37,47 Pd, 49,84 Cl, 9,87 N, 2,81 H; entsteht beim Verdampfen der salzsauren Lsg. von $PdCl_2$ mit NH_4Cl oder der Lsg. der Verbindung von Palladodiamminchlorid mit $PdCl_2$ in HCl. Enthält nach Kane 1 Mol. Krystallwasser, ist nach Wilm (B. **1880**. 1198) H_2O-frei. Die Kryst. sind gelbgrüne, vierseitige, auch sechsseitige Säulen oder Nadeln von eigenthümlichem Farbenspiel, llösl. mit dunkelrother oder gelbbrauner Farbe in H_2O, in starkem Alk. unlösl., hinter-

lässt bei Glühhitze lockeres Pd, welches die Form der Kryst. beibehält und sich leicht in HNO_3 löst.

Calciumpalladiumchlorür $PdCl_2 + CaCl_2$, hellbraune, zerfliessliche, prismatische Kryst., lösl. in H_2O und Alk.

Baryumpalladiumchlorür $PdCl_2 + BaCl_2$, braune, ausgewitterte, dendritenförmige, luftbeständige Kryst., leicht im H_2O und Alk. lösl.

Berylliumpalladiumchlorür $PdCl_2 + BeCl_2 + 6H_2O$ (Welkow, B. **1874**. 803), tiefbraune, stufenförmig verwachsene Tafeln, an feuchter Luft hygroskopisch, an trockener verwitternd, leicht in H_2O, Alk. und Ae. lösl.

Magnesiumpalladiumchlorür $PdCl_2 + MgCl_2$, braune Nadeln, in feuchter Luft zerfliesslich, lösl. in H_2O und Alk.

Zinkpalladiumchlorür $PdCl_2 + ZnCl_2$, sehr zerfliessliche, kastanienbraune, strahlig vereinigte Nadeln.

Cadmiumpalladiumchlorür $PdCl_2 + CdCl_2$, luftbeständige, hellbraune, feine Nadeln.

Quecksilberammoniumpalladiumchlorür $PdCl_2 + 5NH_4Cl + 2HgCl$ entsteht (Wilm, B. **1880**. 1198), wenn man durch Hg gefälltes Pd nach dem Glühen in HCl löst, nachdem aus der Lsg. das mit dem Pd gleichzeitig gefällte Pb durch H_2SO_4 ausgeschieden worden. Sehr schöne, octaëdrisch gruppirte, hellbraune Nadeln, welche selbst durch Glühen im H nicht alles Hg verlieren.

Aluminiumpalladiumchlorür (Welkow, B. **1874**. 803) $2PdCl_2 + Al_2Cl_6 + 20H_2O$, tiefbraune Säulen des monoklinen Systems, in trockener Luft beständig, sonst hygroskopisch, llösl. in H_2O, Alk. und Ae. Bei 140° entweichen 16 Mol. H_2O, der Rest erst bei einer T., bei welcher das Salz zersetzt wird.

Manganpalladiumchlorür $PdCl_2 + MnCl_2$, braunschwarze, luftbeständige Würfel oder würfelähnliche Rhomboëder, lösl. in H_2O und Alk.

Luteokobaltchloridpalladiumchlorür $2PdCl_2 + 12NH_3 . Co_2Cl_6$ (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **37**. 57; J. pr. **94**. 10), orangegelbe Körner, llösl. in verd. HCl.

Purpureokobaltchloridpalladiumchlorür $2PdCl_2 + 10NH_3 . Co_2Cl_6$ (Carstanjen, Gmelin-Kraut III. 1254).

Nickelpalladiumchlorür $PdCl_2 + NiCl_2$, grünbraune Kryst., anscheinend Rhomboëder; in trockener Luft beständig.

Palladiumoxychlorür $PdCl_2 + 3PdO + 4H_2O$ entsteht, wenn die Lsg. des $PdCl_2$ wiederholt abgedampft (Berzelius) oder überschüssiges $PdCl_2$ durch KOH oder NaOH gefällt wird (Kane). Dunkelrosenrothes (Berzelius) oder dunkelbraunes (Kane) Pulver, welches in H_2O unlösl. ist, in verd. Säuren sich löst unter Bildung von Chlorür und normalem Oxydulsalz.

Palladiumchlorid $PdCl_4$; MG. 247,83; 100 Thle. enthalten 42,91 Pd, 57,09 Cl; nur in saurer Lsg. bekannt, neben $PdCl_2$ in der Lsg. des Pd in Königswasser, in grösserer Menge in der Lsg. des PdO_2 in konz. HCl. Die braune Lsg. verwandelt sich allmählich, schneller in der Hitze unter Entwickelung von Cl in Palladiumchlorür. Beständiger sind die Doppelverbindungen, welche den entsprechenden Pt-Verbindungen ähnlich und mit denselben isomorph sind.

Kaliumpalladiumchlorid $PdCl_4 + 2KCl$; MG. 396,63; 100 Thle. enthalten 26,81 Pd, 19,68 K, 53,51 Cl; entsteht beim Mischen der Lsgn. von $PdCl_4$ und KCl, beim Einleiten von Cl (Croft, Ch. N. **1867**. 253) in die heisse konz. Lsg. des Kaliumpalladiumchlorürs. Kleine, scharlachrothe Octaëder, SG. 2,738 (Topsoë, N. Arch. ph. nat. **38**. 374; Ch. C. **1870**. 684), schmilzt in stärkerer Hitze unter Entwickelung von Cl und Bildung von Kaliumpalladiumchlorür. Die Reduktion zu letzterem Salze wird auch bewirkt durch NH_3 und durch längeres Kochen mit H_2O. In kaltem H_2O schwerlösl., unlösl. in Lsgn. von NH_4Cl, KCl und NaCl, sowie in Alk. Kurze Zeit in verschlossenem Gefässe mit H_2O gekocht, löst es sich und kryst. nach dem Erkalten zum grössten Theil unverändert wieder aus; auch in verd. HCl ohne Zersetzung lösl.; wird durch Alk. in der Siedehitze zu Pd reduzirt.

Ammoniumpalladiumchlorid, Palladiumsalmiak $PdCl_4 + 2NH_4Cl$; MG. 354,59; 100 Thle. enthalten 29,99 Pd, 59,85 Cl, 7,9 N, 2,26 H; entsteht beim Mischen der Lsgn. von $PdCl_4$ und NH_4Cl, beim Behandeln einer Lsg. von $PdCl_2$ bei Gegenwart von NH_4Cl mit starker HNO_3 (Deville und Debray, C. r. **86**. 926). Rother, kryst. Niederschlag (regulär), in H_2O schwerlösl., SG. 2,418 (Topsoë l. c.). Wird durch NH_3 unter stürmischer N-Entwickelung zu Ammoniumpalladiumchlorür reduzirt.

Berylliumpalladiumchlorid $PdCl_4 + BeCl_2 + 8H_2O$ (Welkow, B. **1874**. 803), dunkelbraune, quadratische Täfelchen, sehr hygroskopisch. Das Krystallwasser entweicht bei 130°.

Die Doppelsalze mit $\mathbf{MgCl_2}$ (SG. 2,124), mit $\mathbf{NiCl_2}$ (SG. 2,353) und mit $\mathbf{ZnCl_2}$ (SG. 2,359), kryst. mit 6 Mol. H_2O, sind carmoisinroth, kryst. hexagonal, llösl. in H_2O, zum Theil zerfliesslich, entwickeln beim Lösen in H_2O Cl (Topsoë l. c.).

Palladium und Brom.

Palladiumbromür $PdBr_2$; MG. 265,87; mit 40 Pd, 60 Br entsteht beim Lösen von Pd in einem Gemisch von Bromhydrat und HNO_3; kastanienbraune Masse, lösl. in wässeriger HBr, nicht in H_2O. — Doppelsalze mit den Bromiden von K, Ba, Mn und Zn, sämmtlich dunkelbraun und in H_2O lösl., sind von Bonsdorff beschrieben. — Ueber Ammoniumpalladiumbromür vergl. auch Palladosamminbromid.

Palladiumbromid $PdBr_4$ ist weder für sich, noch in Verbindungen mit Sicherheit bekannt. Ueber Ammoniumpalladiumbromid vergl. Palladosamminbromid.

Palladium und Jod.

Palladiumjodür PdJ_2; MG. 359,43; mit 29,59 Pd, 70,41 J wird aus Palladiumoxydulsalzen durch KJ gefällt, mit kochendem H_2O gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet; schwarze Masse, zersetzt sich bei ca. 350° (die letzten Spuren von J lassen sich nach Bunsen nur durch Glühen im H-Strom entfernen). Unlösl. in H_2O, Alk., Ae und HJ, lösl.

in NH_3 (siehe Palladiumbasen) und in KJ. KOH scheidet in der Siedehitze schwarzes PdO ab. Beim Trocknen an der Luft entsteht eine leicht zerreibliche harzartige Masse mit 1 Mol. H_2O.

Kaliumpalladiumjodür kryst. aus der Lsg. des PdJ_2 in KJ in schwarzgrauen, kubischen, zerfliesslichen Kryst.

Palladium und Fluor.

Palladiumfluorür $PdFl_2$ (?) entsteht nach Berzelius bei Zusatz von HFl zu konz. Lsg. von Palladiumoxydulnitrat als brauner, voluminöser Niederschlag. Doppelverbindungen mit KFl und NaFl sind von Berzelius beschrieben. Ueber ammoniakalische Verbindungen siehe Palladiumbasen.

Palladium und Schwefel.

Palladiumsubsulfid Pd_2S; MG. 244,68; mit 86,93 Pd und 13,07 S; entsteht beim Erhitzen der höheren Schwefelverbindungen des Pd, beim Schmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. Palladosamminchlorid (oder 0,5 Thl. Palladiumsulfür) mit 6 Thln. K_2CO_3, 6 Thln. S und 3 Thln. NH_4Cl 15 bis 20 Minuten bei heller Rothglut, Behandeln der Masse mit H_2O und Abschlämmen des gleichzeitig gebildeten Kaliumpalladiumsulfopalladats (siehe dieses). Geschmolzener, schwer zu zerreibender Regulus, auf frischer Bruchfläche weissgrau, lebhaft metallglänzend, mit feinkörnigem, kryst. Gefüge. SG. bei 15° 7,363, wird von Säuren nicht, von Königswasser unbedeutend angegriffen, schmilzt in der Rothglut und verliert langsam S; selbst nach lange fortgesetztem Glühen im H-Strom bleibt noch etwas S zurück (Schneider, P. A. **141**. 519).

Palladiumsulfür PdS; MG. 138,33; mit 76,88 Pd, 23,12 S; entsteht beim Erhitzen von Pd mit S sehr leicht unter Erglühen der Masse, wird aus Lsg. eines PdO-Salzes durch H_2S oder NH_4HS gefällt. Auf trockenem Wege dargestellt bläulichweiss, metallglänzend, sehr hart, mit glänzendem Bruch und S. des Ag. Auf nassem Wege bereitet, bläulichschwarzes Pulver von halb metallischem Glanz, oxydirt sich an der Luft bei Rothglut langsam zu basischem Sulfat.

Palladiumsulfürsulfid Pd_3S_4 siehe Kaliumpalladiumsulfopalladat.

Palladiumsulfid PdS_2; MG. 170,31; mit 62,44 Pd, 37,56 S; entsteht (Schneider l. c.) durch Zersetzung von Natriumsulfopalladat durch HCl. Luftbeständig, ziemlich dichtes, kryst. Pulver, zeigt unter dem Mikroskop deutlich die Nadelform des Sulfopalladats, aus welchem es dargestellt wurde. Gibt, im CO_2-Strome erhitzt, PdS, dann Pd_2S, wird von HNO_3 schwierig angegriffen, von Königswasser leicht gelöst.

Kaliumpalladiumsulfopalladat $K_2Pd_3S_4 = K_2S + Pd_2S + PdS_2$ entsteht beim Schmelzen von 2 Thln. Palladosamminchlorid oder 1 Thl. Palladiumsulfür mit 12 Thln. K_2CO_3 und 12 Thln. S und Behandeln der geschmolzenen Masse mit H_2O. Lebhaft metallglänzende, prachtvoll blauviolette, äusserst dünne, sechsseitige Krystallblättchen, in H_2O un-

lösl.; zerfällt bei Luftabschluss, stark geglüht, in kleinere Fragmente, ohne dass S austritt; zerfällt, im H-Strom bis zur Rothglut erh., wahrscheinlich nach: $2K_2Pd_3S_4 + 8H = 4H_2S + 2K_2S.PdS + 5Pd$ (Schneider l. c.); färbt sich mit HCl stahlgrau, ohne dass H_2S entweicht. Es bildet sich zunächst die entsprechende H-Verbindung, diese wird an der Luft schnell zu Pd_3S_4 oxydirt, welches beim Trocknen sich leicht weiter oxydirt (Schneider, P. A. **148**. 625).

Silberpalladiumsulfopalladat $Ag_2Pd_3S_4$ entsteht (Schneider l. c.) aus der vorigen Verbindung mit ammoniakalischer Lsg. von $AgNO_3$; weissgraue, metallglänzende, hexagonale Krystallblätter, sehr beständig.

Natriumsulfopalladat $Na_2PdS_3 = Na_2S + PdS_2$ entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Palladosamminchlorid (oder 0,5 Thl. PdS) mit 6 Thln. trockenem Na_2CO_3 und 6 Thln. S und Ausziehen des Natriumpolysulfurets mit absolutem Alk. bei möglichst abgeschlossener Luft. Die Verbindung bleibt, gemengt mit Na_2SO_4, zurück. Dünne, braune oder röthlich-bleigraue, schwach metallglänzende, unter dem Mikroskop in ganz dünnen Schichten mit rothbrauner Farbe durchsichtige Nadeln, gibt ein gelbbraunes Pulver. In H_2O lösl., die wässerige Lsg. scheidet mit HCl PdS_2 ab (Schneider l. c.). Wird diese Verbindung in eine alkoholische Lsg. von $AgNO_3$ eingetragen und das nach der Verdünnung mit H_2O zurückbleibende schwarzbraune Krystallpulver mit einer wässerigen Lsg. von $AgNO_3$ behandelt, so bleibt Silbersulfopalladat zurück.

Natriumpalladiumsulfit $PdSO_3 + 3Na_2SO_3 + 2H_2O$ (vollkommen entsprechend der gleich zusammengesetzten Platinverbindung) entsteht, wenn eine Lsg. von $PdCl_2$ mit SO_2 vermischt und allmählich NaOH hinzugefügt wird; voluminöser, fast weisser Niederschlag, welcher allmählich kryst. wird; im Ueberschuss von SO_2, sowie von NaOH lösl. Nach dem Trocknen blassgelbes, kryst. Pulver, wird in der Wärme erst gelb und dann unter Zersetzung schwarz. KOH und NH_3 geben in einer mit SO_2 versetzten Lsg. von $PdCl_2$ keinen Niederschlag (Wöhler, A. **174**. 199).

Palladiumsulfat $PdSO_4 + 2H_2O$ entsteht (Kane), wenn Pd in einem Gemisch von H_2SO_4 mit etwas HNO_3 gelöst und die Lsg. zum Syrup eingedampft wird oder (Fischer) durch Lsg. von Palladiumhydroxydul in H_2SO_4; roth, rothbraun, sehr llösl. in H_2O, an feuchter Luft zerfliesslich. Das an der Luft getrocknete Salz verliert, vorsichtig erh., alles H_2O, nimmt jedoch nachher 9 bis 10% wieder auf.

Basisches Palladiumsulfat $8PdO + SO_3 + 6H_2O$ fällt nieder, wenn die konz. Lsg. des normalen Salzes mit viel H_2O verd. oder zu der verd. sauren Lsg. etwas KOH oder NH_3 gesetzt wird; dunkelbraunes, in H_2O unlösl. Pulver, welches in gelinder Wärme 4 Mol. H_2O verliert, dieselben aber in feuchter Luft wieder aufnimmt. In starker Hitze geht alles H_2O fort; das zurückbleibende Salz zieht kein H_2O aus der Luft an (Gmelin-Kraut III. 1231).

Palladium und Selen.

Palladiumseleniat PdSe, von Rössler (A. **180**. 240) bei der Verarbeitung der Rückstände von der Blicksilberverarbeitung erhalten,

in HNO_3, und wenn es Pt enthält, auch in Königswasser unlösl. und auffallend ähnlich dem Os-Ir, mit welchem es isomorph zu sein scheint. Nach Berzelius verbinden sich Pd und Se leicht unter Wärmeentwickelung zu einer grauen, nicht schmelzbaren Verbindung, welche vor dem Löthrohr ein Se-haltiges grauweisses, sprödes, kryst. Metallkorn gibt.

Palladium und Stickstoff.

Kaliumpalladiumnitrit $Pd(NO_2)_2 + 2KNO_2$ wird, wie die entsprechende Pt-Verbindung, aus dem Gemische der Lsgn. von Kaliumpalladiumchlorür und KNO_2 in der Wärme in gelben Prismen erhalten. Aus der wässerigen Lsg. scheiden sich leicht verwitternde Tafeln mit 2 Mol. H_2O ab. KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3 wirken auf die Lsg. erst nach langem Kochen ein. HCl und H_2SO_4 zersetzen die Lsg. in der Kälte langsam, schneller in der Wärme, H_2S und NH_4HS färben die Lsg. roth, geben aber selbst in der Wärme keinen Niederschlag. $Hg(CN)_2$ wirkt nur langsam ein unter allmählicher Bildung einer Gallerte. Salpetersaurer Harnstoff bewirkt schon in der Kälte eine lebhafte Gasentwickelung.

Silberpalladiumnitrit $Pd(NO_2)_2 + 2AgNO_2$ entsteht aus der Lsg. des vorigen Salzes mit $AgNO_3$; kryst. Niederschlag, llösl. in heissem H_2O, schiesst aus der Lsg. in langen, dunkelgelben Prismen an (Lang, J. pr. **83**. 415, siehe auch Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 341; J. pr. **91**. 176; Gmelin-Kraut III. 1249).

Palladiumnitrat $Pd(NO_3)_2$ kryst. aus der dunkelbraunen Lsg. des Pd in HNO_3 (besonders solcher, welche N_2O_3 enthält) in langen, braungelben, äusserst zerfliesslichen, rhombischen Prismen; gelinde geglüht hinterlässt es PdO. Aus der konz. Lsg. scheidet sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, schneller in der Wärme, besonders aber auf Zusatz von H_2O oder Lsgn. von NaCl, KNO_3 u. a. fast alles Salz aus als:

Basisches Palladiumnitrat $4PdO.N_2O_5 + 4H_2O$; dasselbe ist dunkelbraun, verliert durch Digeriren mit viel H_2O sämmtliche Säure unter Zurücklassung von $Pd(OH)_2$ (Kane, Fischer, Gmelin-Kraut III. 1235).

Palladiumbasen.

Wie die Pt-Salze geben auch Pd-Salze mit NH_3 zahlreiche, gut charakterisirte Verbindungen, welche als Salze der Pt-Basen aufgefasst werden müssen. Die letzteren sind vollkommen analog den Pt-Basen; man kennt jedoch bisher nur zwei Klassen derselben; die Pallados-ammine $Pd{<}{NH_3-R \atop NH_3-R}$ und Palladodiammine $Pd{<}{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$.

Ueber die Schreibweise Ammine siehe Platinbasen S. 795.

Palladosamminhydroxyd (früher Palladammin) $Pd(NH_3)_2(OH)_2$, die Basis der Palladosammine $Pd{<}{NH_3-R \atop NH_3-R}$, entsteht aus dem Chlorid mit H_2O und Ag_2O oder aus dem Sulfat mit Aetzbaryt. Man erhält

die Basis in festem Zustande, jedoch nicht rein, wenn man die Lsg. bei niederer T. und unter Vermeidung des Luftzutritts (am besten in einer flachen Schale über H_2SO_4 oder in einer auf dem Wasserbade erwärmten Schale) eindampft. Unter dem Mikroskop betrachtet, deutlich kryst. (Octaëder), fast vollständig in H_2O lösl., ziemlich beständig, auch bei 100°, verglimmt bei höherer T. zuweilen mit bedeutender Heftigkeit, gibt mit HCl das Chlorid. Die Lsg. ist geruchlos, schwach gelb gefärbt, reagirt stark alkalisch, schmeckt herbe, laugenhaft und erzeugt, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit der berührten Theile. Sie ist selbst in der Hitze beständig; nur nach länger fortgesetztem Kochen tritt geringe Zersetzung unter gleichzeitiger Entwickelung von NH_3 (vielleicht durch die Anwesenheit von Spuren organischer Substanz bedingt) ein. Die Lsg. der Basis fällt aus Cu- und Ag-Salzen CuH_2O_2 und Ag_2O, ohne jedoch, im Ueberschuss zugesetzt, zu lösen, und macht aus NH_4-Salzen, besonders in der Siedehitze, NH_3 frei. Alk. fällt aus der kochenden Lsg. Pd. Die Salze werden meist aus Palladiumoxydulsalzen erhalten, wenn man deren Lsgn. durch NH_3 fällt, den Niederschlag in NH_3 löst und alsdann mit der entsprechenden Säure sättigt. Auf diese Weise erhält man leicht das Chlorid, Bromid oder Jodid, die übrigen Salze aus dem Chlorid durch Doppelzersetzung mit Ag-Salzen oder aus den Palladodiamminen durch Entziehung von 2 Mol. NH_3 (H. Müller, A. **86**. 341).

Palladosamminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$; MG. 211,11; mit 50,38 Pd, 33,51 Cl, 16,11 NH_3; isomer mit $Pd(NH_3)_4Cl_2 + PdCl_2$ und wahrscheinlich noch anderen Verbindungen, welche noch nicht genügend erforscht sind. Gelbe Kryst. hinterlassen bei Glühhitze schwammförmiges Pd, in kaltem H_2O fast unlösl., in Säuren schwerlösl., llösl. in NH_3; wird aus der Lsg. in NH_3 durch HCl unverändert abgeschieden. Lösl. in KOH mit gelber Farbe, ohne dass sich, selbst in der Siedehitze, NH_3 entwickelt. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit H_2O unter theilweiser Bildung von Ammoniumpalladiumchlorür. Cl zersetzt das Palladosamminchlorid und löst es mit tiefrothbrauner Farbe; aus dieser Lsg. wird durch NH_3 eine rothe isomere Verbindung (siehe Palladodiamminchlorid) gefällt. Durch längere Einwirkung von Cl bildet sich Ammoniumpalladiumchlorid, welches sich in dunkelrothen Octaëdern ausscheidet. Die Schwerlöslichkeit des Palladosamminchlorids, sowie die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe in reinem Zustande erhalten werden kann, machen es zu einem geeigneten Hülfsmittel für die Reindarstellung von Pd-Verbindungen.

$Pd(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$, wahrscheinlich isomer mit Palladosamminchlorid, entsteht nach Baubigny (A. Suppl. **4**. 253), wenn letzteres mit Alk. befeuchtet, alsdann mit konz. NH_3 in der Wärme behandelt und durch längeres Erwärmen bei höchstens 90° aus der Lsg. der NH_3-Ueberschuss entfernt wird. Zunächst kryst. aus der Lsg. Palladosamminchlorid, dann Palladodiamminchlorid und zuletzt die neue Verbindung. Ziemlich voluminöse, honiggelbe Kryst. des quadratischen Systems, verwittert an der Luft, verliert das H_2O vollständig bei 90° und bei 140° auch das NH_3. In Alk. unlösl.; die wässerige Lsg. scheidet bald Palladosamminchlorid ab. Dies bildet sich auch, wenn die Lsg. mit HCl oder einer anderen Säure, selbst Essigsäure, versetzt wird.

Ueber einige basische Verbindungen, $6 NH_3, PdO, 2 PdCl_2$ (Kane), $2 NH_3, 3 PdO, PdCl_2 + 3 H_2O$ (Kane) und $4 NH_3, 2 PdO, PdCl_2$ (Fehling) siehe Gmelin-Kraut III. 1243.

Palladosamminbromid $Pd(NH_3)_2Br_2$, isomer mit $Pd(NH_3)_4Br_2 + PdBr_2$, gelber, kryst. Niederschlag, aus baum- und nadelförmigen Gruppirungen bestehend, schwer in kaltem, leichter in heissem H_2O lösl., llösl. in Essigsäure, SO_2, KOH, NaOH und kohlensauren Alkalien; die siedende wässerige Lsg. scheidet allmählich einen braunen, flockigen Körper ab, wird auch durch Kochen mit HNO_3 zersetzt und es sollen sich hierbei zunächst Ammoniumpalladiumbromür und Ammoniumpalladiumbromid bilden.

Palladosamminjodid $Pd(NH_3)_2J_2$, ein rothgelbes Pulver, welches, längere Zeit feucht gehalten oder mit H_2O gekocht, sich in eine rothe Krystallmasse von derselben Zusammensetzung (vielleicht $Pd(NH_3)_4J_2 + PdJ_2$) verwandelt. In kaltem H_2O fast unlösl., etwas löslicher in warmem, wird durch kochende HNO_3 unter Entwickelung von J zu Palladiumoxydulnitrat gelöst. Eine isomere Verbindung scheidet sich nach H. Müller (l. c.) aus in halb metallisch glänzenden, dunkel violetten Octaëdern, wenn eine verd. Lsg. von PdJ_2 in NH_3 längere Zeit an einem warmen Orte steht.

Palladosamminfluorid $Pd(NH_3)_2Fl_2$ (?) ist nicht in festem Zustande zu erhalten; die Lsg. entsteht bei Einwirkung von AgFl auf das Chlorid; sie ist gelb, gibt mit HCl einen gelben Niederschlag des Chlorids und zersetzt sich in der Pt-Schale, auf 50 bis 60° erwärmt, plötzlich unter Entwickelung von NH_3 und Abscheidung eines braunen Niederschlags. Die darüberstehende Flüss. enthält Palladodiamminfluorid.

Palladosammincyanid $Pd(NH_3)_2(CN)_2$ entsteht nach Fehling aus dem Chlorid und HCN; in weissen Kryst., wenn die Lsg. des Palladiumcyanürs in warmem NH_3 erkaltet.

Palladosamminsulfocyanid $Pd(NH_3)_2(CNS)_2$ (Croft, Ch. N. **1867**. 53) entsteht bei Einwirkung von KCNS auf das gelbe Chlorid; schöne röthlichbraune Nadeln.

Palladosamminsulfit $Pd(NH_3)_2SO_3$ bildet sich neben Ammoniumpalladiumchlorür, wenn das Chlorid in H_2SO_3 gelöst wird, und scheidet sich allmählich aus der Lsg. aus, wenn dieselbe im Ueberschuss mit Alk. (Erwärmung muss vermieden werden) versetzt wird, ferner aus der Basis und SO_2; in H_2O llösl., hält sich bis wenige Grade über 100° erh. unzersetzt, zerlegt sich aber in höherer T. mit ziemlicher Heftigkeit. Aus der konz. Lsg. scheidet es sich in dunkelorangegelben Octaedern aus.

Palladosamminsulfat $Pd(NH_3)_2SO_4$ aus der Basis und H_2SO_4, aus dem Chlorid mit Ag_2SO_4; orangegelbe Octaëder, ziemlich llösl. in H_2O, zersetzt sich bei ungefähr 300° plötzlich mit grosser Heftigkeit unter Zurücklassung von Pd. HCl und Cl-Metalle fällen aus der Lsg. gelbes Chlorid.

Palladosamminnitrit $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$, isomer mit $Pd(NH_3)_4(NO_2)_2 + Pd(NO_2)_2$ aus dem Chlorid und $AgNO_2$; gelbe Krystallschuppen, schwierig in kaltem H_2O, leichter in heissem lösl., wird durch Säuren zersetzt, scheidet aus Lsg. von $AgNO_3$ Ag ab, lösl. in NH_3, scheidet sich nach Verdunsten desselben unverändert aus (Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 5, 13; Gmelin-Kraut III, 1245).

Palladosamminpalladiumnitrit $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2 + Pd(NO_2)_2$ entsteht aus der heissen Lsg. des Chlorids mit einer Lsg. von Kaliumpalladiumnitrit. Aus gelben Prismen zusammengesetzte Krystallwarzen, träge in kaltem, leichter in heissem H_2O lösl.; lösl. in NH_3; Säuren zersetzen es nur langsam (Lang l. c.).

Palladosamminnitrat ist nicht in reinem Zustande zu erhalten; es explodirt in der Hitze; die Lsg. entsteht aus dem Chlorid mit $AgNO_3$.

Palladosamminkarbonat $Pd(NH_3)_2CO_3$ aus dem Chlorid mit Ag_2CO_3 oder dem Sulfat mit $BaCO_3$; die Lsg. der Basis zieht an der Luft CO_2 an und verwandelt sich in eine kryst. Masse, kryst. beim Verdampfen der Lsg. bei gelinder T. in schönen, goldgelben, plattgedrückten Octaëdern, die wie glimmerartige Schuppen erscheinen. Die stark alkalisch reagirende Lsg. fällt aus den Lsgn. der Salze von Ca, Ba, Hg_2O, Ag, Cu und FeO kohlensaure Salze.

Palladodiamminhydroxyd $Pd(NH_3)_4(HO)_2$ (Ammoniumpalladodiammoniumhydroxyd), die Basis der Palladodiammine $Pd<^{NH_3-NH_3-R}_{NH_3-NH_3-R}$ entsteht aus dem Sulfat mit Aetzbaryt; aus der blassgelben, geruchlosen, stark alkalisch reagirenden Flüss. setzt sich die Basis kryst. ab, wird bei 100° gelb, schmilzt und zersetzt sich unter schwacher Detonation. Die Lsg. fällt die Salze von Cu, Fe, Co, Ni und Al (nicht von Ag) und entwickelt aus der Lsg. von NH_4Cl in der Siedehitze NH_3; an der Luft absorbirt sie langsam CO_2, bei lebhaftem Kochen entwickelt sie NH_3. Mit Säuren genau ges. bildet sie in der Kälte Salze; durch einen Ueberschuss von Säuren, besonders Wasserstoffsäuren werden letztere jedoch wieder zersetzt in Ammonium- und Palladosamminsalze. — Die Salze bilden sich, wenn Palladiumoxydulsalze und Palladosammine mit überschüssigem NH_3 behandelt und die entstehenden Lsgn. (bei stets vorhandenem Ueberschuss von NH_3) verdunstet werden. Viele Palladiumoxydulsalze absorbiren in trockenem Zustande mit Leichtigkeit 4 Mol. NH_3 und bilden wasserfreie Palladodiammine. Sie sind farblos, meist in H_2O lösl. und verwandeln sich auf Zusatz von HCl, HBr oder HJ, häufig schon allein durch schwaches Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. NH_3 in die entsprechenden Palladosammine (H. Müller l. c.).

Palladodiamminchlorid $Pd(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$, farblose, kleine Prismen des monoklinen Systems, verliert bei 120° 1 Mol. H_2O nebst 2 Mol. NH_3 und bildet Palladosamminchlorid; letzteres entsteht sofort, wenn die Lsg. mit einer Säure versetzt wird. Palladiumchlorür bildet in trockenem NH_3 die wasserfreie Verbindung, welche, im Vakuum erh., über 210° 2 Mol. NH_3 entwickelt (Deville und Debray, C. r. 86. 926).

Palladodiamminchloridpalladiumchlorür $Pd(NH_3)_4Cl_2 + PdCl_2$, analog dem grünen Magnus'schen Salze und isomer mit Palladosamminchlorid, bildet sich durch Vereinigung der Lsgn. der Komponenten, ferner durch Zusatz von wenig überschüssigem NH_3 zu einer Lsg. von $PdCl_2$, auch auf Zusatz von NH_3 zu der Lsg. des Palladosamminchlorids in HCl. Fleischrother Niederschlag, haarförmig, kryst., lösl. in NH_3, wird durch längeres Kochen mit H_2O zersetzt, gibt bei 200° das isomere Palladosamminchlorid. Aus der Lsg. in NH_3 wird durch HCl Palladosamminchlorid gefällt (Fischer, P. A. **71**. 431).

Palladodiamminpalladiumchlorid $Pd(NH_3)_4Cl_2 + PdCl_4$ entsteht, wenn die Lsg. von Palladodiamminchlorid mit Königswasser und einem Ueberschuss von NH_4Cl versetzt (Croft l. c.) oder gelbes Palladosamminchlorid mit Cl behandelt (Deville) wird. Röthlichschwarzer Niederschlag, schmilzt in der Wärme zunächst, zersetzt sich alsdann lebhaft, ebenso wie beim Kochen mit H_2O, unter Entwickelung von N.

Palladodiamminbromid $Pd(NH_3)_4Br_2$, fast farblose, gut ausgebildete, tafelartige Kryst. des monoklinen Systems; in reiner Luft ziemlich beständig, sonst ähnlich dem Chloride.

Palladodiamminbromidpalladiumbromür $Pd(NH_3)_4Br_2 + PdBr_2$, isomer mit $Pd(NH_3)_2Br_2$, entsteht aus $PdBr_2$ mit wenig überschüssigem NH_3. Rother Niederschlag, ähnlich der Cl-Verbindung und sich unter denselben Umständen in Palladosamminbromid verwandelt.

Palladodiamminjodid $Pd(NH_3)_4J_2$, farblose Kryst., verliert an der Luft schnell NH_3 und färbt sich dann gelb. Trockenes PdJ_2 absorbirt 4 Mol. NH_3, der entstehende Körper, im Vakuum erh., färbt sich zunächst unter Verlust von 2 Mol. NH_3 roth und schliesslich, indem das NH_3 vollständig entweicht, schwarz (Deville und Debray, C. r. 86. 926; Fehling l. c.).

Palladodiamminfluorid $Pd(NH_3)_4F_2$ ist in der farblosen Flüss. enthalten, welche unter Abscheidung eines braunen Niederschlags entsteht, wenn die Lsg. des Palladosamminfluorids erw. wird; bildet sich auch, wenn die Lsg. des Palladosamminfluorids mit NH_3 versetzt und eingedampft wird; grosse, farblose, luftbeständige Kryst., leicht in H_2O lösl. HCl, HBr, HJ fällen nach längerer Zeit, in der Wärme sofort die entsprechenden Palladosammine (H. Müller l. c.).

Palladodiamminkieselfluorid $Pd(NH_3)_4SiFl_6$ entsteht aus Kieselfluorwasserstoffsäure und der Lsg. eines Palladodiamminsalzes, ist unlösl. in Alk., wenig lösl. in kaltem H_2O, llösl. in heissem, kryst. aus dieser Lsg. in kleinen, farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen oder Blättern. HCl fällt aus der Lsg. Palladosamminchlorid. Färbt sich bei 160° gelb, hinterlässt bei noch höherer T. Pd (H. Müller).

Palladodiamminsulfit entsteht aus der Basis und SO_2; kleine, prismatische Kryst., schwerlösl. in H_2O, unlösl. in Alk.; beginnt bei 200° sich zu zersetzen. Konz. Säuren entwickeln in der Siedehitze SO_2 unter Bildung von Palladosamminen (H. Müller).

Palladodiamminsulfat $Pd(NH_3)_4SO_4 + H_2O$, farblose, prismatische, perlglänzende Kryst., wllösl. in H_2O, nicht in Alk. Aus der wässerigen Lsg. wird durch HCl Palladosamminchlorid gefällt.

Palladodiamminnitrit ist nicht darzustellen.

Palladodiamminpalladiumnitrit $Pd(NH_3)_4(NO_2)_2 + Pd(NO_2)_2$, isomer mit Palladosamminnitrit, ist wahrscheinlich das Salz, welches überschüssiges NH_3 aus konz. Lsg. des Kaliumpalladiumnitrits ausscheidet; feine, gelbweisse Nadeln oder lange, gestreifte, zugespitzte, strohgelbe Prismen, ziemlich llösl. in heissem H_2O, wird durch Säuren leicht zersetzt. Löst sich theilweise in NH_3 und kryst. aus der erkalteten Lsg. unverändert aus. $HgNO_3$ wirkt nicht ein (Lang l. c.; Gmelin-Kraut III, 1245).

Palladodiamminkarbonat aus dem Chlorid mit Ag_2CO_3 oder dem Sulfat mit $BaCO_3$, auch aus der Basis an der Luft; lebhaft glänzende prismatische Kryst., bildet über 100° ein gelbes Pulver. Die Lsg. reagirt alkalisch und fällt Cu-, Ag-, Ba- und Ca-Salze (H. Müller l. c.).

Palladodiamminnitrat $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ bildet nach Fischer (P. A. 71. 431) wasserhelle, glänzende, vierseitige Säulen und Blätter, nach Kane rhombische, schön perlglänzende Prismen und Tafeln. In der Hitze schmilzt es und verpufft alsdann schwach unter Lichtentwickelung. Leichtlösl. in H_2O, mit gelber Farbe in HNO_3, ohne Färbung in NH_3. Unlösl. in Alk. HCl scheidet aus der Lsg. Palladosamminchlorid (Fischer l. c.).

Palladium und Kohlenstoff.

Basisches Palladiumkarbonat $10PdO, CO_2 + 10H_2O$ wird aus Palladiumchlorür-Lsg. durch überschüssiges Na_2CO_3 gefällt; zuerst hell, wird dann unter CO_2-Entwickelung braun und nach dem Trocknen dunkelbraun. Hinterlässt, mässig erwärmt, PdO, in der Rothglut Pd_2O.

Palladiumcyanür $Pd(CN)_2$; MG. 158,31; mit 67,18 Pd, 15,12 C, 17,70 N; wird aus Palladiumoxydulsalzen durch KCN oder HCN gefällt. Gelblichweiss, schleimig, llösl. in NH_3- und KCN-Lsg.; zerfällt in der Glühhitze in CN und schwammförmiges Pd. $Pd(CN)_2$ ist das einzige Cyanmetall, welchem durch HgO das Cyan nicht entzogen werden kann. Seine Unlöslichkeit und Beständigkeit ermöglichen eine leichte Trennung des Pd von anderen Metallen. Bildet mit anderen Cyanmetallen Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Pt-Verbindungen isomorph sind (Rössler, W. J. 1866. 175; Fr. 5. 403). Ueber die Verbindungen mit NH_3 siehe Palladosammine.

Wasserstoffpalladiumcyanür ist nicht bekannt; $Pd(CN)_2$ löst sich zwar in HCN, scheidet sich jedoch nach dem Verdunsten wieder unverändert ab.

Kaliumpalladiumcyanür $Pd(CN)_2 + 2KCN + 3H_2O$ wird durch Verdunsten der Lsgn. von Ammoniumpalladiumchlorür, Palladiumcyanür oder Palladiumschwamm in KCN-Lsg. erhalten. Farblose Säulen oder treppenförmige, prismatische Aggregate des monoklinen Systems; verwittert an der Luft unter Verlust von 2 Mol. H_2O. Zuweilen kryst. aus den Lsgn. direkt ein Salz mit 1 Mol. H_2O in perlmutterglänzenden Blättchen, derben Krusten oder Aufblähungen. Aus der wässerigen Lsg. scheidet sich allmählich, sogleich auf Zusatz von Säuren $Pd(CN)_2$ ab; H_2S und NH_4HS fällen PdS; Zn metallisches Pd. Die Nitrate von Ag, Hg_2O und Pb geben weisse Niederschläge, $CuSO_4$ fällt blau. Die Lsg. zersetzt sich durch Einleiten von Cl, indem sie sich tiefbraun färbt unter Abscheidung von $Pd(CN)_2$.

Natriumpalladiumcyanür $Pd(CN)_2 + 2NaCN$ kryst. mit 3 Mol. H_2O (mitunter 1 Mol. H_2O) aus der Lsg. des $Pd(CN)_2$ in NaCN. Farblose, monokline Kryst., an der Luft nicht verwitternd.

Baryumpalladiumcyanür $Pd(CN)_2 + Ba(CN)_2 + 4H_2O$ wird erhalten durch Zersetzung des Kupfersalzes mittelst BaH_2O_2 und Abdampfen der vom Barytüberschuss befreiten Lsg. oder nach Weselsky (B. 1869. 588) durch Einleiten von HCN in ein Gemisch von gleichen Mol. $BaCO_3$ und $Pd(CN)_2$, welches in H_2O vertheilt ist. Grosse Kryst. des monoklinen Systems (Keferstein, P. A. 99. 275).

Magnesiumpalladiumcyanür $Pd(CN)_2 + Mg(CN)_2 + 4H_2O$ leicht in H_2O, lösl. seidenglänzende Nadeln.

Palladiumcyanid $Pd(CN)_4$ ist in der blutrothen Lsg. enthalten, welche entsteht, wenn eine Lsg. von $Hg(CN)_2$ mit fein geriebenem Kaliumpalladiumchlorid geschüttelt wird; zersetzt sich aber bald unter Entfärbung.

Palladiumsulfocyanür $Pd(CNS)_2$ soll nach Kern (Ch. N. **32**. 242) durch Vermischen der Lsgn. von $PdCl_2$ oder $Pd(NO_3)_2$ mit KCNS oder NH_4CNS erhalten werden. Ein Doppelsalz mit KCNS ist von Croft (Ch. N. **1867**. 53) beschrieben; dasselbe bildet grosse, rubinrothe Kryst., welche H_2O-frei, in H_2O und Alk. lösl. sind und in höherer T. unter Zersetzung schmelzen. HNO_3 verwandelt das Salz in eine weisse, S-freie Verbindung.

Palladiumlegirungen.

Mit **As und Sb** vereinigt sich Pd unter Feuererscheinung zu einer spröden Legirung.

Pd und Bi zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, geben eine graue Legirung von der Härte des Stahls, SG. 12,587.

Pd und Sn vereinigen sich unter Feuererscheinung; zu gleichen Theilen ist die Legirung grauweiss, sehr spröde, von feinkörnigem Bruch und SG. 8,175; Pd mit 6 Thln. Sn bei Rothglut zusammengeschmolzen (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 385), liefert nach Behandeln mit HCl feine, glänzende Blättchen Pd_3Sn_2.

Pd und Ba gibt vor dem Knallgasgebläse eine silberweisse Legirung, welche leicht oxydirbar ist.

Pd und Zn schmelzen in wechselnden Verhältnissen zusammen; aus der Legirung wird durch HCl alles Zn ausgezogen (Deville und Debray l. c.).

Pd und Pb. Gleiche Theile Palladiumblech und Pb im Porzellantiegel geglüht, schmelzen leicht unter Feuererscheinung zusammen zu einer nach dem Erkalten schön kryst., spröden und grauweissen Legirung. Wird dieselbe, in Stücke gebrochen, der Einwirkung von CO_2 und Luft ausgesetzt, alsdann wiederholt mit Essigsäure gewaschen und, nachdem sie fein zerrieben, dieser Operation wiederholt unterworfen, so bleibt Pd_3Pb zurück als kryst., stahlgraues, schwer schmelzbares Pulver, SG. 11,255 (Bauer, Ber. **1871**. 451).

Pd und Cu. Die Legirung von gleichen Theilen Cu und Pd ist nach Chenevix gelbbraun, härter als Stabeisen, SG. 10,392; bildet nach Clarke, vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht anzugreifendes, ziemlich leicht schmelzbares Metall; die Legirung von 4 Thln. Cu und 1 Thl. Pd ist weiss, dehnbar.

Pd und Ag. Die Legirung von 34 Thln. Ag und 66 Thln. Pd hat das SG. 11,45 und absorbirt, wie reines Pd, H in ziemlich bedeutender Menge (Graham, C. r. **68**. 1514). Das Gemisch von 5 Thln. Pd und 4 Thln. Ag absorbirt bei dunkler Rothglut 20,5 Vol. H (Graham, Phil. Mag. [4] **32**. 503). Eine Legirung von 1 Thl. Ag und 9 Thln. Pd wurde von den Zahnärzten angewandt.

Palladiumamalgam bildet sich, wenn die wässerige Lsg. eines Pd-Salzes mit überschüssigem Hg längere Zeit geschüttelt wird; ist

das Pd-Salz im Ueberschuss, so erhält man ein graues Pulver Hg_2Pd; durch Glühen kann das Hg nach Wilm nicht vollständig entfernt werden.

Pd und Fe. Die Legirung mit Fe ist sehr spröde; eine Legirung von 1 Thl. Pd und 100 Thln. Stahl wurde für physikalische Instrumente, welche auf der Schneide vollkommen glatt sein müssen, empfohlen.

Pd und Ni vereinigen sich vor dem Knallgasgebläse zu einer ungemein glänzenden, sehr dehnbaren Legirung. Die Legirung aus gleichen Theilen Ni und Pd hat das SG. 11,22 (Graham, C. r. 68. 1511).

Palladiumgold kommt in der Natur vor in einem Eisenglanze bei Porpez in Brasilien (Ore poudre, faules Gold), welches nach Berzelius 85,98 Au, 9,58 Pd und 4,17 Ag enthält. Eine andere Palladiumgoldlegirung (Mallet, Ch. N. **46**. 216) von Taguaril bei Subara besteht nach Seamon (nebst Spuren von Ag und Fe) aus 91,06 Au und 8,21 Pd, welchem Verhältniss die Formel Au_6Pd entspricht, SG. 15,73. — Pd und Au schmelzen unter Feuererscheinung zusammen; die Legirung zu gleichen Theilen ist grau, von der Farbe des Stabeisens, weniger dehnbar, als die Bestandtheile für sich und hat das SG. 11,079. Die Legirung von 1 Thl. Pd und 4 Thln. Au ist weiss, hart und dabei dehnbar; die mit 6 Thln. Au ist fast rein weiss. — Das Gemisch von 75,21 Pd und 24,79 Au hat nach Graham (l. c.) das SG. 13,1 und absorbirt als negativer Pol einer Batterie 464,2 Mol. H.

Pd und Pt zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, bilden ein graues Metall von der Härte des Stabeisens, SG. 15,14; die Legirung aus 76,03 Pd und 23,97 Pt (Graham l. c.) hat das SG. 12,64 und absorbirt als negativer Pol einer Batterie 702 Vol. H.

Legirungen von Pd sind auch vorgeschlagen worden zur Herstellung gewisser Theile in Taschenuhren, weil dieselben ganz frei sind von magnetischen und diamagnetischen Eigenschaften (Ch. C. **1888**. I. 1329).

Philipp.

Iridium.

Ir; AG. 192,5; W. 2. 4. 6. 8.

Geschichtliches. Wurde 1802 von Smithson Tennant im Pt-Erze entdeckt. Löst man letzteres in Königswasser, so bleibt ein Rückstand, dessen Untersuchung Tennant (Philos. Transact. **1804**. 411), sowie ziemlich gleichzeitig Descotils (A. Gehl. **2**. 73), Foucroy und Vauquelin (A. Gehl. **3**. 362) auf das Vorhandensein eines neuen Metalls führte. Der Name deutet auf die verschiedene Farbe seiner Salzlsgn. (Kopp, Geschichte d. Ch. **4**. 228).

Vorkommen. In den Pt-Erzen mit Pt und anderen Metallen legirt, als Osmiumiridium und als Platiniridium. Zusammensetzung:

Osmiumiridium.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Os	21,0	23,01	35,10	38,94	43,40	27,30	75	24,1
Ir	77,2	70.36	57,80	53,27	53,50	55,24	25	72,9
Pt	1,1	0,41	—	0,15	—	10,08	—	—
Rh	0,5	4,72	0,63	2,64	2,60	1,51	—	—
Ru	0,2	—	6,37	—	0.50	5,85	—	—
Cu	—	1,50	0,16	—	—	—	—	—
Fe	—			—	—	—	—	2,6

Nr. 1 bis 5 nach Deville und Debray (A. ch. [3] **56**. 481). 1 und 2 vom Ural, 3 aus Columbia, 4 aus Borneo, 5 aus Californien, 6 nach Claus (Beitr. 60) von Nischne-Tagilsk, 7 nach Berzelius (P. A. **32**. 232) vom Ural, 8 nach Thomson aus Brasilien.

Platiniridium.

	1	2		1	2
Ir	76,85	27,79	Rh	—	6,86
Pt	19,64	55,44	Cu	1,78	3,10
Pd	0,89	0,49	Fe	—	4,14

Nach Svanberg (K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1834**. 84) 1 von Nischne-Tagilsk, 2 aus Brasilien. Rohes „Iridiumoxyd" von der russischen Münze enthielt Ir + Verlust 52,7 Pt, 3,8, Rh 1,8, Pd 0,4, Fe 0,7, Cu 0,6, flüchtige Substanz 28, lösliche 12% (Deville und Debray, A. ch. [3] **61**. 81).

Darstellung. a) Vorbereitende Operationen. Behufs vorläufiger Reinigung und Zertheilung entfernt man durch Schlämmen und Zerreiben mit H_2O die in den Pt-Rückständen oder im Osmiumiridium vorkommenden fremden Mineralien (Claus, Beitr. 6; Berzelius, P. A., **15**. 208; Vauquelin, A. ch. **89**. 150 und 225) oder man schmilzt 300 bis 400 g Rückstände mit 1 Thl. Pb und 1 bis 2 Thln. PbO im hessischen Tiegel bei Rothglut ½ Stunde, behandelt mit verd. HNO_3 und hierauf mit Königswasser (Martius, A. **107**. 360). Das zurückbleibende Osmiumiridium wird durch ein feines Seidensieb abgesiebt (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 415 und 431). Pulverige Rückstände oder Erze schmilzt man mit trockener Soda und zieht mit heissem H_2O aus (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **31**. 68). Vor dem eigentlichen Aufschliessen entfernt man möglichst viel Os und Ru durch gelindes Glühen von Osmiumiridium in einem durch KOH oder H_2SO_4 getrockneten und von organischen Substanzen befreiten O-Strom (Berzelius, K. Sv. akad. Handl. **1828**. 57; Frémy, A. ch. [3] **44**. 389); durch Erhitzen mit 8 bis 10 Thln. Zn auf Rothglut, Behandeln mit HCl und weiter nach Frémy's Verfahren (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 402), durch direktes Schmelzen mit KOH und KNO_3 (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **31**. 65). Zum Aufschliessen schmilzt man feingepulvertes Osmiumiridium oder die Rückstände wiederholt mit KNO_3 in einer Porzellanretorte, zieht jedesmal mit H_2O, dann mit HCl aus und dest. beide Flüss. mit HCl, HNO_3 oder Königswasser (Vauquelin, Berzelius, Gml.-Kraut. Hdb. 4. Aufl. III, **703** (18 bis 25); **706** (23 bis 26); **709** (27); **713**; A. ch. **89**. 150, 225; Schw. **24**. 21; P. A. **13**. 435, 527; **15**. 208). Durch Schmelzen mit KOH im Ag-Tiegel, Ausziehen mit H_2O, dann mit HCl und wiederum Schmelzen mit KOH (Wollaston, Gml.-Kraut. Hdb. 6. Aufl. III, **1281**; Phil. Trans. **1804**. 419). Man schmilzt mit KNO_3, giesst die Schmelze aus, dest. die zerkleinerte Masse mit HNO_3, zieht den Rückstand mit H_2O aus und löst in HCl. Ir und Os werden aus dieser Lsg. als Doppelchloride mit NH_4Cl abgeschieden (Frémy, C. r. **18**. 144). Durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und S (Weiss-Döbereiner, A. **14**. 16; Fellenberg, P. A. **41**. 210; **44**. 220; siehe dazu Claus Ansicht, N. Petersb. akad. Bl. **4**. 467; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **31**. 66).

b) Reingewinnung. 1. Osmiumiridium wird mit verknistertem NaCl in einem weiten und langen Glasrohr unter Anwendung eines feuchten Cl-Stromes zum schwachen Glühen erh.; die sich hierbei verflüchtigende Ueberosmiumsäure wird kondensirt. Beim Behandeln des Röhreninhaltes mit H_2O lösen sich die Natriumdoppelchloride von Ir, Os, Rh, Pt, Pd und Ru, die Lsg. wird filtr. und in der Siedehitze ein starker H_2S-Strom eingeleitet. Pt, Pd, Rh und Os werden leicht, Ru weniger leicht gefällt, Ir wird zu Sesquichlorid reduzirt und erst nach langer Einwirkung gefällt. Man unterbricht das Einleiten von H_2S, sobald sich auf den schwarzen Sulfiden hellorangegelbes Schwefeliridium auszuscheiden beginnt. Nach Filtration, Eindampfen und zweimaligem Umkryst. wird ganz reines $6NaCl.IrCl_6 + 24H_2O$ gewonnen, woraus durch Zusatz von NH_4Cl und Einleiten von Cl reines Iridiumammoniumchlorid erhalten wird (Wöhler, P. A. **31**. 161; Bettendorf, Niederrhein. Sitzungsb.; Claus, N. Petersb. akad. Bl. **4**. 467; Schneider, A. supl. **5**. 267). — 2. 3 Thle. Osmiumiridium werden in ein im

Fe-Tiegel schmelzendes Gemenge von 1 Thl. KOH und 1 Thl. $KClO_3$ eingetragen. Aus der erkalteten Schmelze löst H_2O bei gelindem Erwärmen Os und Ru, während der Rückstand aus schwarzblauem, Ir enthaltendem Pulver und nicht zersetztem Osmiumiridium besteht; letzteres wird durch wiederholtes Schmelzen in der angegebenen Weise schliesslich entfernt; das erhaltene schwarze Pulver dest. man im Luftstrom; das Destillat wird eingedampft. Das sich ausscheidende Pt-haltige Kaliumiridiumchlorid wird mit NH_4Cl behandelt und aus dem so erhaltenen Iridiumammoniumchlorid durch Erwärmen mit 2 Thln. H_2O und H_2S-Wasser das Pt entfernt. Durch Oxydation mit HNO_3 geht das Ir wieder in Chlorid über, nach nochmaligem Reduziren mit H_2S und Zusatz von etwas NH_4Cl wird Iridiumammoniumchlorid in grossen Säulen und vollständig rein erhalten (Fritsche und Struve, J. pr. **37**. 483; Claus, A. **107**. 134, 141; J. pr. **42**. 351, 363; N. Petersb. akad. Bl. **4**. 476; Beitr. **12**; Carey Lea, Sill. Am. J. [2] **38**. 81; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 342; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III, 1282 und 1285). — 3. Nachdem der grösste Theil von Os und Ru durch Rösten verflüchtigt ist, wird mit 4 Thln. KNO_3 geschmolzen, mit Königswasser und hierauf mit H_2O behandelt. Man erhält ein Gemenge von Iridiumchlorid und Kaliumiridiumchlorid (Frémy, A. ch. [3] **44**. 385). — 4. 90 g gereinigtes und gepulvertes Erz oder Pt-Rückstände schmilzt man mit 180 g KNO_3, 90 g KOH im Ag-Tiegel 1 bis 1,5 Stunden bei starker Rothglut. Die Schmelze wird von dem nicht zersetzten Material abgegossen, nach dem Erkalten und Zerkleinern mit 14 l H_2O bis zur Auflösung geschüttelt und im Dunkeln zum Absitzen hingestellt. Der pulverige, schwarze Bodensatz wird wie oben mit KNO_3 und KOH geschmolzen (Claus, Beitr. **6**; N. Petersb. akad. Bl. **4**. 469, 475; Beitr. **7**; Gibbs, Sill. Am. S. [2] **31**. 68) und wie in 2. angegeben weiter behandelt. Die Schmelze kann auch nach dem Zerkleinern mit Alk.-haltigem H_2O gekocht werden, wodurch überosmiumsaures KOH zu osmiumsaurem, das Kaliumruthenat zu unlösl. Hydroxyd reduzirt werden (Gibbs l. c.). Die erhaltenen schwarzen Oxyde dest. man mit starker HCl, verdampft den Retorteninhalt zur Trockene, löst in H_2O und dampft wiederholt mit HCl ein. Man versetzt nun mit kaltges. KCl-Lsg. in reichlichem Ueberschuss und behandelt die sich abscheidenden Kaliumchloriddoppelsalze des Ir, Rh, Ru und Pt nach einer der folgenden Methoden. a) Die Doppelchloride werden fein zerrieben, mit 4 bis 5 Thln. H_2O unter Zusatz von Natriumnitrit und schwachem Alkalisiren mit Na_2CO_3 gekocht. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lsg. wenig Ir-haltiges Kaliumplatinchlorid ab. Nach dem Abfiltriren des erh. Kaliumplatinchlorides nochmaliges Kochen des Filtrats mit Natriumnitrit und während dem Zusatz von Schwefelnatrium im Ueberschuss. Das Filtr. enthält nun nur Ir als salpetrigsaures Na-Doppelsalz; es wird durch Kochen mit HCl in Chlorid übergeführt und nach Zusatz von NH_4Cl-Lsg. zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Iridiumammoniumchlorid reinigt man durch Umkryst. aus H_2O (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **31**. 70; **34**. 353). b) Die gepulverten Doppelchloride werden mit nicht mehr Natriumnitrit versetzt, als nöthig, um $IrCl_4$ zu Ir_2Cl_6 zu reduziren, man neutralisirt mit Na_2CO_3 und kocht. Nach dem Erkalten, Filtriren und Waschen mit möglichst wenig H_2O fügt man Luteokobaltchloridlsg. hinzu, bis sich kein ledergelber, schnell

absitzender Niederschlag mehr bildet, filtr. und wäscht erst mit siedendem H_2O, zuletzt mit siedender verd. HCl aus. Der Niederschlag, der $[12NH_3.Co_2]Cl_6.Ir_2Cl_6$ und $[12NH_3.Co_2]Cl_6.Rh_2Cl_6$ enthält, wird mit Kalilauge gekocht, bis sich kein NH_3 mehr entwickelt. Das abgeschiedene, schwarze Pulver löst sich leicht in HCl, die Lsg. wird eingedampft und durch kochenden absoluten Alk. das Kobaltchlorür ausgezogen. Die im Rückstand befindlichen Metalle Ir und Rh werden nach a) von einander getrennt (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **37**. 57). — 5. Das gereinigte und mit Hülfe von Zn gepulverte Erz wird mit 3 Thln. Baryumsuperoxyd und 1 Thl. Baryumnitrat oder mit letzterem allein 1 Stunde auf Ag-Schmelzhitze erh. Die Schmelze wird fein gepulvert, mit HNO_3 behandelt und zur Fällung des Baryts mit genau entsprechender Menge H_2SO_4 versetzt. Das Filtr. von $BaSO_4$ dampft man mit überschüssiger HCl und NH_4Cl bei 60° ein. Der Rückstand wird wiederholt mit konz. NH_4Cl-Lsg. behandelt. Man erhält schliesslich etwas Ru enthaltendes Iridiumammoniumchlorid. Nach dem Glühen und Reduktion mit H werden die keine Legirung bildenden Metallgemenge mit KOH und KNO_3 geschmolzen; der jetzt bleibende Rückstand wird im Kohlentiegel weiss geglüht und im Knallgasgebläse geschmolzen (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 431; C. r. **78**. 1502 und 1509; A. ch. [3] **61**. 86; Technologiste **1874**. 194). — 6) Pt-Rückstände werden mit 3 Thln. eines Gemenges von gleichen Theilen KNO_3 und Na_2CO_3 bei lebhafter Rothglut geschmolzen, die erkaltete Masse zieht man mit H_2O aus, behandelt mit Königswasser, dampft ein, löst in verd. HCl und fällt bei ca. 70° mit H_2S. Die Sulfide werden mit H_2SO_4 erw., bis die Entwickelung von SO_2 aufgehört, und nach Verdünnen und Auswaschen in Königswasser gelöst. Die mit konz. NH_4Cl-Lsg. versetzte und stark eingeengte Lsg. lässt man mehrere Tage stehen und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verd. NH_4Cl-Lsg. aus. Wird nun mit H_2O behandelt, so geht Ru-Salz in Lsg., während der Rückstand aus Iridium- und Platinammoniumchlorid besteht und mit H_2S weiter behandelt werden kann (Guyard, C. r. **56**. 1177; J. **1863**. 290; Claus, Beitr. 8). — 7. Wird Osmiumiridium unter Natronlauge der Elektrolyse unterworfen, so erhält man nach kurzer Zeit eine tieforangegelbe Lsg. von osmium- und rutheniumsaurem Natron. Das übrigbleibende Osmiumiridium liefert mit Königswasser eine grüne, viel Ir enthaltende Lsg. Nach Abscheidung des Rh entfernt man die überschüssige H_2SO_4 und glüht stark in einem hessischen Tiegel, wobei Iridiumsesquioxyd und Na_2SO_4 gebildet werden (Wöhler, A. **146**. 376; J. **1868**. 193; Bunsen, A. **146**. 282). — 8. Rohes Iridiumoxyd glüht man im Kohlentiegel, wäscht mit kochendem H_2O und erh. den getrockneten Rückstand mit H_2SO_4. Durch Behandeln mit Königswasser wird Pt und etwas Rh beseitigt; der Rest des letzteren Metalles lässt sich, wenn auch schwierig, durch Schmelzen mit $KHSO_4$ entfernen (Deville und Debray, A. ch. [3] **61**. 84). — 9. Pt-Rückstände werden unter Zusatz von $ZnCl_2$ mit 20 bis 30 Thln. Zn längere Zeit geschmolzen und durch Eingiessen in kaltes H_2O granulirt. Zn wird durch HCl entfernt und der Rückstand nach dem Vermischen mit dem gleichen Gewicht NaCl im feuchten Cl-Strom geglüht. Den das Ir und einen Theil des Os enthaltenden Rückstand löst man in H_2O, die von dem Unlösl. abgegossene Flüss. wird mit konz.

HNO_3 erh., worauf man durch Zusatz von KCl den grössten Theil des Ir als kryst., schwarzes Iridiumkaliumchlorid erhalten kann; die Mutterlauge wird mit Na_2CO_3 zur Trockene eingedampft, der Rückstand stark geglüht und mit H_2O behandelt. Das zurückbleibende Iridiumoxydnatron wird mit Kaliumbisulfat erh. und mit H_2O ausgelaugt (Wöhler, P. A. **31**. 161; A. **104**. 368; **107**. 357). — 10. Verfahren 5. ist von Deville und Debray (C. r. **78**. 1502) etwas modifizirt worden. Osmiumiridium wird in üblicher Weise mit Zn geschmolzen, mit $Ba(NO_3)_2$ geglüht und nach dem Erkalten mit H_2O behandelt. Den aus Iridiumoxyd und Baryumosmat bestehenden Rückstand kocht man mit HNO_3, wobei sich das äusserst giftige Osmiumtetroxyd verflüchtigt. Aus der rothen Lsg. fällt Baryt Iridiumoxyd, dasselbe löst man in Königswasser und fällt mit NH_4Cl Iridiumammoniumchlorid. Letzteres wird mit KNO_3 geglüht, mit H_2O ausgelaugt und der Rückstand mit Pb geschmolzen; beim Erkalten scheidet sich dann Ir kryst. aus. — 11. Zur Reduktion des nach 1. gewonnenen Iridiumchlorides zu Sesquichlorid lässt sich auch KCN verwenden; vermeidet man einen Ueberschuss davon, so geht kein Platinchlorid in lösl. Chlorür oder Cyanür über (Wöhler und Mucklé, A. **104**. 368). — 12. Die Trennung der einzelnen Pt-Metalle kann durch Darstellung der Cyanbaryumdoppelverbindungen ebenfalls erreicht werden. Baryumplatincyanür lässt sich von dem entsprechenden Ir-Salz durch seine leichtere Löslichkeit in H_2O trennen (Martius, A. **107**. 360).

Eigenschaften. Das durch Glühen von Iridiumammoniumchlorid erhaltene Metall bildet eine graue, schwammige Masse, die durch Behandeln mit H in einen dem Platinschwamm ähnlichen Körper (Iridiumschwamm) übergeht. SG. 15,8629. Glüht man Kaliumiridiumchlorid mit überschüssigem Na_2CO_3, wäscht aus und reduzirt das zurückbleibende Sesquioxyd mit H, so erhält man Ir als graues Pulver. Durch Pressen und Weissglühen lässt es sich in eine zusammenhängende, politurfähige Masse verwandeln. SG. 15,588. Die Farbe des Ir steht zwischen der des Ag und Sn (Bunsen, P. A. **41**. 207). S. 2300° (v. d. Weyde, B. **1879**. 441). Im Knallgasgebläse auf einer Kalkunterlage geschmolzen gewesenes Ir lässt sich mit dem Hammer etwas breitschlagen (Hare, Sill. Am. J. [2] 2. 365). S. 2200° (v. d. Weyde, Carnelley's Melting and boiling point tables, London 1885), 1950° (Violle, C. r. **89**. 702), 2500° (R. Pictet, C. r. **88**. 1317). SG. 21,15 bei 17,5° (Deville und Debray, A. ch. [3] **61**. 86, 432), 22,421 (Deville und Debray, C. r. **81**. 839), Hare 21,83. Den nicht unerheblichen Unterschied im SG. des geschmolzenen und des pulverigen Ir leitet Berzelius von einer Allotropie her (A. **61**. 1). Spez. Wärme 0,0323 zwischen 0° und 100°, 0,0401 zwischen 100° und 1400° (Violle, C. r. **89**. 195). Linearer Audehnungskoeffizient $\beta = 0{,}000700$ bei 40° (Fizeau, C. r. **68**. 1125; G. A. **138**. 26). Auf glasirtem Porzellan eingebranntes Iridiumschwarz verflüchtigt sich im Porzellangutofen fast vollständig (Elsner, Chem. techn. Mitth. **1857/58**. 36; J. **1866**. 36). Der durch längeres Erwärmen einer Lsg. von Iridiumoxydsulfat mit Alk. erhaltene Iridiummohr verwandelt Alk. in Essigsäure, erglüht aber im Alk.-Dampf nicht. Setzt man ein Gemisch von Iridiumoxydsulfat und Alk. oder Ameisensäure dem Sonnenlicht bei gewöhn-

licher T. aus, erh. den abgeschiedenen Iridiummohr mit viel H_2O bis zum Sieden, trocknet bei 100° und bringt ihn auf ein mit Alk. befeuchtetes Papier, so erfolgt starkes Erglühen unter Annahme der Farbe des geglühten Ir (Döbereiner, Schw. 63. 465). Dampft man eine Lsg. von Iridiumsulfid mit Königswasser ein, mischt mit der doppelten Menge Alk. von 80%, überzieht Glas mit der Mischung und glüht, so erhält man einen Metallspiegel, der gleichfalls auf Alk. entzündend wirkt (Böttger, J. pr. 3. 276). Reines, geglühtes Ir wird von Säuren nicht angegriffen, Iridiumschwarz ist in Königswasser lösl.: Glühen im Cl-Strom liefert fein vertheiltes Iridiumsesquichlorid.

Ir, das in Körnern oder undeutlichen Kryst. dem Pt beigemengt ist, ist von den helleren Vorkommnissen des letzteren nur äusserst schwer zu unterscheiden. Die daran beobachteten Formen sind der Würfel, seltener ∞O∞, O∞O, noch seltener O.∞O∞.∞O, am seltensten ∞O∞. ∞O 4/3.∞O$_3$; SG. für octaëdrische Kryst. 22,7700 bis 22,7755, für hexaëdrische 22,6472 bis 22,6681, für die von Ssucho-Wissim 22,6472 bis 22,7735 und für die von Newjausk 22,8053 bis 22,8361 (P. v. Jeremejew, Z. f. Kryst. 3. 436). Ir nimmt als Schwamm oder körnig-kryst. Masse beim Glühen im Luftstrom um 4,55% zu, eine Zahl, welche einem Oxyde Ir_2O (IrO = 5,11%) entsprechen würde. H reduzirt das gebildete Oxyd momentan unter Feuererscheinung (Wilm, B. **1882**. 2225; Ж **1882**. 240; Bl. [2] 38. 611). Bei hinreichender Hitze zersetzt sich das Oxyd wieder und gestattet dadurch die Erforschung der Dissociationsspannung bei verschiedenen Tn.

Dissociations-spannung	T.
822,8	5
1003,3	203,3
1112,0	710,7
1139	745,0

(Deville und Debray, C. r. **87**. 441; Ch. C. **1878**. 682; Phil. Mag. [5] **6**. 394; J. **1878**. 123). Mit Zn verbindet sich Ir unter Wärmeentwickelung; die Legirung gibt bei Behandlung mit HCl Rückstände, welche bei 300° eine von lebhafter Wärmeentwickelung begleitete Umwandlung in eine isomere Modifikation erleiden. Die schwarzen Rückstände sind vor jener Wärmeentwickelung mehr oder weniger in Königswasser lösl., nach derselben nicht.

Ir-Verbindungen werden durch Na_2CO_3 in der oberen Oxydationsflamme eines Bunsenbrenners zu Ir reduzirt, das nach dem Zerreiben ein graues, nicht duktiles, in Königswasser unlösl. Pulver bildet (Bunsen, A. **138**. 257). Die Alkalidoppelchloride der Iridoverbindungen lösen sich mit grüner Farbe in H_2O. KOH färbt diese Lsg. gelb unter Bildung eines geringen grünlichen Niederschlages, beim Erhitzen: schwarze Fällung; während des Erkaltens wird die Lsg. durch Oxydation schön violettblau. Fügt man mit KOH gleichzeitig Alk. zu, so entsteht beim Erwärmen sofort ein schwarzer Niederschlag, die Flüss. färbt sich aber beim Erkalten nicht blau. NH_3 und Alkalikarbonate reagiren in der Kälte nicht, verhalten sich beim Erwärmen aber dem KOH analog. Natriumformiat scheidet Ir als schwarzen Niederschlag ab. $AgNO_3$ gibt einen bräunlichen, in NH_3 unlösl. und dadurch weiss werdenden

Niederschlag von Silberiridiumsesquichlorid. $NaNO_2$ bildet beim Erwärmen ein lösl. orangegelbes Doppelsalz, das beim Kochen mit HCl Iridiumtetrachlorid liefert. H_2S und NH_4SH färben die Lsg. braun und fällen beim Erhitzen braunes Iridiumsulfid. Oxydationsmittel (Cl und HNO_3), färben die Flüss. braun durch Bildung von Tetrachlorid. Die Lsgn. der Iridiverbindungen sind dunkelrothbraun und zeigen folgendes Verhalten: KOH grüne Färbung und bräunlichschwarzen Niederschlag von Kaliumiridichlorid. Erh. man die Flüss. und setzt sie längere Zeit der Luft aus, so entsteht zuerst eine röthliche, dann schön blaue Färbung, beim Eindampfen bleibt in H_2O unlösl. Iridiumoxyd zurück. NH_3 bewirkt gleiche Färbung und einen bräunlichschwarzen Niederschlag des NH_4-Doppelsalzes, nach Verjagen des NH_3 färbt sich die Flüss. blau unter Bildung eines blauen Niederschlags. Alkalikarbonate liefern einen hellrothbraunen Niederschlag, der sich bald löst. $BaCO_3$ färbt sich beim Kochen blau, aus einer Lsg. von Iridisulfat wird schon bei gewöhnlicher T. Iridihydroxyd gefällt. KCl und NH_4Cl geben schwarzbraune bis schwarzrothe Niederschläge der betreffenden Doppelchloride. Natriumformiat erzeugt bei langem Erhitzen einen schwarzen Niederschlag von Ir. Heisse wässerige Iridiumammoniumchloridlsg. gibt mit Oxalsäure Sesquichlorid. Ferrocyankalium entfärbt die Tetrachloridlsg. unter Bildung von Sesquichlorid, $FeSO_4$ entfärbt ebenso, $AgNO_3$ gibt einen blauen, bald weiss werdenden Niederschlag. Die Lsgn. des Kalium- und Ammoniumdoppelchlorides werden beim Kochen mit KNO_2 erst grün, dann gelb gefärbt, gleichzeitig scheidet sich eine weisse, in H_2O und HCl unlösl. Verbindung ab. NH_4HS fällt im Ueberschuss lösl. Schwefeliridium, H_2S wirkt erst nach einiger Zeit reduzirend, und fällt Iridiumsulfid. Das Ir wird stets als Metall bestimmt; die meisten Ir-Verbindungen lassen sich durch Glühen mit H leicht reduziren (Brunner, P. A. **122**. 153; Rose, Hdb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. II. **212**. 240; 247. 935; Gmel.-Kraut, 6. Aufl. III, 1290, 1292, 1294; Claus, A. **107**. 132; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 345; Fresenius, Qualitative Analyse 224). Das thermische Phänomen, welches die Zustandsänderung der Rückstände der Zinkiridiumlegirung begleitet, ist so deutlich, dass es zur Entdeckung kleiner Mengen Ir im Pt sich eignet. Man schmilzt das zu untersuchende Pt mit Zn zusammen, löst die Legirung in HCl und erh. den getrockneten Rückstand in einer Pt-Schale auf 300°; ist Ir zugegen, so erfolgt an verschiedenen Punkten lebhaftes Erglühen (Deville und Debray, C. r. **94**. 1557; Ch. C. **1882**. 468; J. **1882**. 1387). Erh. man Ir-Salze mit konz. H_2SO_4 und fügt eine kleine Menge Ammoniumnitrat hinzu, so entsteht eine prächtige blaue Färbung, durch welche noch 0,001 mg Ir nachweisbar ist. Bei Anwesenheit von HCl und Zusatz von NH_4Cl und NH_4NO_3 entsteht rosenrothe Färbung; die Reaktion ist ebenfalls sehr empfindlich (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **96**. 1336; Ch. N. 240).

Atomgewicht. Nach Seubert (B. **1878**. 1767) 192,744; nach Berzelius (P. A. **13**. 435 und 527; **15**. 208) 198, Meyer und Seubert berechnen 192,5. Ir verhält sich in seinen Verbindungen zwei-, vier-, sechs- und achtwerthig.

Anwendung. Ir dient zur Darstellung von ganz besonders festen und widerstandsfähigen Legirungen mit Pt. Eine Legirung von 10 Thln. Ir

und 90 Thln. Pt dient zur Herstellung von Normalmetermassstäben. Gefässe aus Pt mit 25 bis 30% Ir werden von Königswasser nicht angegriffen. Die Legirungen dienen auch zur Prägung von Münzen, zu Polenden von galvanischen Batterien; Spitzen von goldenen Schreibfedern werden aus Ir angefertigt.

Iridium und Sauerstoff.

Iridiumoxydul, Iridooxyd (?) entsteht beim Kochen von Iridiumchlorür mit KOH (Berzelius, K. Sv. Vet. akad. Handl. **1828**. 69). Nach Claus (J. pr. **39**. 107; A. **107**. 136) nur durch Behandeln der schwefelsauren Doppelsalze mit K_2CO_3; schwarzes, schweres Pulver.

Iridiumsesquioxyd Ir_2O_3; MG. 432,88; mit 88,91 Ir, 11,09 O entsteht beim Erhitzen von Kaliumiridiumchlorid mit 2 Thln. Na_2CO_3 oder K_2CO_3, am besten im CO_2-Strom. Die Schmelze zieht man mit kochendem H_2O aus, wäscht auf dem Filter mit NH_4Cl-haltigem H_2O, entfernt NH_4Cl durch gelindes Erwärmen und behandelt, um das Alkali zu beseitigen, mit Säure (Claus, J. pr. **39**. 104). Zartes, blauschwarzes Pulver, zersetzt sich nicht bei Rothglut, zerfällt bei höherer T. in Ir und O; H reduzirt schon bei gewöhnlicher T. (Wöhler), ebenso organische Körper (Berzelius l. c.).

Iridiumsesquihydroxyd $Ir_2(OH)_6$ entsteht aus Iridiumnatriumchlorid beim Versetzen der Lsg. mit soviel KOH, dass Lsg. erfolgt, und Erhitzen mit Alk. (Claus, N. Petersb. akad. Bl. **2**. 173). Versetzt man die Lsg. eines Ir-Doppelsalzes mit wenig KOH im verschlossenen, ganz gefüllten Gefässe, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der sich sehr leicht zu Superoxydhydrat oxydirt (Claus l. c.; J. pr. **39**. 106).

Iridiumoxyd, Iridioxyd IrO_2; MG. 224,42; mit 85,75 Ir, 14,25 O entsteht beim Erhitzen von $IrO_3 . 4K_2O + 2H_2O$ mit 15 Thln. einer äquivalenten Mischung von Br und KCl im Pt-Tiegel und Auswaschen mit H_2O. Durch Erhitzen von Ir im Luft- oder O-Strom auf helle Rothglut; feine, metallglänzende Nädelchen (Geisenheimer, C. r. **110**. 855 bis 857).

Iridiumtetrahydroxyd $Ir(OH)_4$ oder $IrO_2 + 2H_2O$ entsteht beim Kochen von Iridiumsesquichlorid oder Iridiumchlorid mit KOH, Na_2CO_3 oder Borax (Claus, J. pr. **39**. 104; **32**. 488). Durch Fällen einer Lsg. von Kaliumiridosulfat mit Alkali (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **96**. 1236, 1406, 1551). Durch mehrstündiges Kochen des Kaliumiridates mit 30%iger NH_4Cl-Lsg. Durch Erwärmen einer mit überschüssigem NH_4Cl versetzten blauen Lsg. des basischen Iridates, welche man bei der Bereitung von $IrO_3 . 4K_2O + H_2O$ erhält. 3 g Ir werden mit 10 g KOH und 3 g Natriumnitrat 2 bis 3 Stunden im Au-Tiegel auf Rothglut erh., die Schmelze wird mit H_2O ausgewaschen (Geisenheimer, C. r. **110**. 855 bis 857). Schweres, indigblaues Pulver, erglüht plötzlich beim Erhitzen im CO_2-Strom, indem es alles H_2O und 1 bis 1,5% O verliert (Claus, N. Petersb. akad. Bl. **2**. 179). In verd. H_2SO_4 und HNO_3 fast unlösl., HCl löst vollständig, Lsg. anfangs indigblau, dann chromgrün, zuletzt rothbraun (Claus, J. pr. **39**. 104). KOH fällt aus dieser Lsg. blaues Hydrat (Claus, N. Petersb. akad. Bl. **2**. 175). Boisbaudran's Hydroxyd ist blauviolett und in verd. H_2SO_4 lösl.

Iridium und Chlor.

Iridiumchlorür, Iridochlorid, Iridiumdichlorid $IrCl_2$; MG. 263,24; mit 73,13 Ir, 26,87 Cl entsteht beim Ueberleiten von Cl über glühenden Iridiumschwamm (Claus, J. pr. 39. 107). Durch Glühen von Iridiumsulfid in Cl (Fellenberg, P. A. 50. 66). Durch Erhitzen von Iridiumtetrachlorid (S. Skoblikoff, A. 84. 275; Petersb. akad. Bl. 11. 25; J. 1882. 428). Dunkelolivgrüne, unlösl. Masse (Berzelius), kryst., olivgrün, etwas glänzend (Fellenberg), braunes Harz (Skoblikoff).

Natriumiridiumchlorür (?) entsteht aus in HCl gelöstem Iridiumchlorür und NaCl; grünes, zerfliessliches, in Alk. lösl. Salz (Berzelius, P. A. 13. 435 und 527; 15. 208; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1315).

Ammoniumiridiumchlorür (?) entsteht beim Behandeln von wässerigem Iridiumsesquichlorid mit NH_4Cl neben Iridiumammoniumchlorid als grüne Krystallmasse (Claus, J. pr. 39. 108; Beitr. 76).

Iridiumsesquichlorid Ir_2Cl_6 mit 64,26 Ir und 35,74 Cl entsteht beim Erhitzen des Doppelchlorides, eines Alkalichlorids und Iridiumsesquichlorids mit konz. H_2SO_4 und Eingiessen der erkalteten Masse in H_2O (Berzelius, P. A. 13. 435 und 527; 15. 208); hellolivengrün, in Säuren und Alkalien unlösl. (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 180; J. pr. 39. 100; Berzelius, J. 25. 300).

Iridiumsesquichloridhydrat $Ir_2Cl_6 + 8H_2O$ entsteht beim Lösen von blauem Iridiumtetrahydroxyd in HCl und Einleiten von H_2S (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 180).

Kaliumiridiumsesquichlorid $Ir_2Cl_6 . 6KCl + 6H_2O$; MG. 1151,38; mit 51,87 Ir_2Cl_6, 38,77 KCl, 9,36 H_2O. Feinzerriebenes Kaliumiridiumchlorid übergiesst man mit 8 Thln. H_2O, leitet SO_2 ein, bis alles mit olivgrüner Farbe gelöst, und neutralisirt mit konz. K_2CO_3-Lsg. (Claus, J. pr. 42. 351). Durch schwaches Rothglühen von Kaliumiridiumchlorid für sich oder mit 0,33 Thln. K_2CO_3 und Behandeln mit H_2O (Claus l. c.). Man reduzirt Iridiumchlorid mit H_2S zu Sesquichlorid, fügt KCl zu und lässt kryst. (Claus, Beitr. 76). Grosse, schiefe, rhombische Prismen, llösl. in H_2O, unlösl. in Alk., verwittern leicht und überziehen sich mit einem hellgrünen Pulver, verlieren lufttrocken bei 18° 9,45% H_2O. Aus der olivengrünen Lsg. fällt $AgNO_3$ Silberiridiumsesquichlorid (Claus l. c.).

Natriumiridiumsesquichlorid $Ir_2Cl_6 . 6NaCl + 24H_2O$ entsteht beim Glühen von Ir-haltigen Pt-Rückständen mit NaCl im Cl-Strom, Auslaugen mit H_2O, Einleiten von H_2S und Verdampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Olivengrüne Octaëder oder trikline Prismen (Claus, Beitr. 74). Grosse, dunkelbraune, fast undurchsichtige Pyramiden (Karmrodt und Uhrlaub, A. 81. 120; J. 1851. 372; Marignac, Recherches sur les formes crist. Genève 1855. 25; Marignac und Lasaulx, J. f. Mineral. 1875. 138), die leicht verwittern, bei 50° im Krystallwasser schmelzen, in H_2O mit braunrother Farbe lösl., in Alk. unlösl.

Ammoniumiridiumsesquichlorid $Ir_2Cl_6 . 6(NH_4)Cl + 3H_2O$ aus Natriumiridiumsesquichlorid mit NH_4Cl, oder durch Reduktion von Iridium-

ammoniumchlorid mit H_2S und Behandeln mit NH_4Cl. Dunkelgrüne, bei durchfallendem Lichte rubinrothe, rhombische Säulen (Claus, Beitr. 75; J. pr. **39**. 100; Keferstein, P. A. **99**. 275; Carey Lea, Sill. Am. J. [2] **38**. 89).

Silberiridiumsesquichlorid $Ir_2Cl_6.6AgCl$. $AgNO_3$ gibt mit Natriumiridiumchlorid-Lsg. nach vorübergehender Bläuung einen farblosen Niederschlag (Claus, J. pr. **42**. 348). Natriumiridiumsesquichlorid gibt mit $AgNO_3$ einen grünbraunen Niederschlag (nach H. Rose bräunlichweiss), der durch NH_3 dunkelgrünbraun wird (Karmrodt und Uhrlaub, A. **81**. 120; J. **1851**. 372). Nach H. Rose wird der Niederschlag durch NH_3 weiss. Kochende Lsg. von Baryumiridiumsesquichlorid mit Iridiumsesquioxydbaryumnitrit fällt $AgNO_3$ weiss, voluminös, wobei sich gleichzeitig Iridiumsesquioxydsilberoxydnitrit abscheidet (Lang, K. Sv. Vent. Akad. Handl. N. F. 7. Nr. 79). In H_2O und Säuren unlösl., in NH_3 wlösl.

Kobaltchloridammoniak mit Iridiumsesquichlorid, Luteokobaltchloridiridiumsesquichlorid entsteht beim Behandeln von Kaliumiridiumsesquichlorid mit Luteokobaltchlorid; ledergelb, in H_2O und verd. HCl unlösl. (Gibbs, B. **4**. 280).

Iridiumchlorid, Iridiumtetrachlorid, Iridichlorid, $IrCl_4$; MG. 333,98; mit 57,64 Ir, 42,36 Cl; entsteht durch Zersetzen von in H_2O vertheiltem Iridiumammoniumchlorid mit Cl (Vauquelin, A. ch. **89**. 150, 225), durch Digestion von wässerigem Iridiumsesquichlorid mit HNO_3 (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 1301), beim Lösen von Iridiummohr in Königswasser, von blauem Hydroxyd in HCl, beim Behandeln von Kaliumiridiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die erhaltenen Lsgn. lassen bei höchstens 40° zur Trockene eingedampft unter Bildung von etwas Sesquichlorid Iridiumchlorid zurück (Berzelius l. c.). Schwarze, an den Kanten dunkelroth durchscheinende, zerfliessliche Masse, verliert beim Erhitzen HCl, dann Cl. Die Lsg. in H_2O ist ölig, fast schwarz, wird bei Verdünnung braunroth, rothgelb, bei viel H_2O gelb. $IrCl_4$ verbindet sich mit basischen Chloriden (Berzelius l. c.). Thomson (Schw. **47**. 59) erhielt es in braunschwarzen, glänzenden Tetraëdern.

Kaliumiridiumchlorid $IrCl_4.2KCl$; MG. 482,78; mit 69,18 $IrCl_4$, 30,82 KCl. Ueber ein inniges, schwachglühendes Gemenge von Ir und KCl leitet man Cl, löst in heissem H_2O, dampft die filtr. Lsg. mit HNO_3 ein, entfernt durch Behandeln mit H_2O das überschüssige KCl, löst in kochendem H_2O und lässt kryst. Entsteht auch beim Verdampfen einer Lsg. von KCl und $IrCl_4$. Kleine, glänzende, schwarzrothe Octaëder, wlösl. in kaltem, leicht in kochendem H_2O mit tiefrother Farbe, in Alk. unlösl.; verknistert beim Erhitzen, gibt beim Rothglühen Kaliumiridiumsesquichlorid, beim Glühen in H HCl, Ir und KCl (Berzelius, P. A. **13**. 435 und 527; **15**. 208, dessen J. B. **26**. 184; Vauquelin, A. ch. **88**. 234; **89**. 150 und 225; **90**. 260; Schw. **24**. 21; Wöhler, P. A. **31**. 167; Claus, J. pr. **39**. 102).

Natriumiridiumchlorid $IrCl_4.2NaCl + 6H_2O$ entsteht beim Glühen von Ir mit NaCl in Cl; schwarze Tafeln, in H_2O llösl., zerfällt beim Erhitzen zu einem braungrauen Pulver (Berzelius, P. A. **13**. 435, 527; **15**. 208).

Ammoniumiridiumchlorid, Iridsalmiak $IrCl_4.2NH_4Cl$ aus Natriumiridiumchlorid und NH_4Cl; kleine, rothschwarze Octaëder, in 20 Thln. H_2O lösl. mit dunkelrothbrauner Farbe, 40000 Thle. H_2O werden noch merklich gelb gefärbt (Vauquelin, A. ch. **59**. 150 und 225).

Baryumiridiumchlorid (?) entsteht beim Glühen von Ir und $BaCl_2$ im Cl-Strom (Lang l. c.).

Kobaltchloridammoniak mit Iridiumchlorid, Luteokobaltchloridiridiumchlorid $3IrCl_4.(12NH_3Co_2)Cl_6$ wird aus Iridiumchlorid durch Luteokobaltchlorid gefällt (Gibbs, Sill. Am. J. [2] **37**. 60).

Ammoniumiridiumplatinchlorid entsteht beim Zusammenkryst. von Iridium- und Platinammoniumchlorid. Bei 1 Thl. Ir auf 2 Thle. Pt schwarze, undurchsichtige, bei 1 auf 3 bräunlichschwarze, bei 1 auf 5 dunkelblutrothe, bei 1 auf 7 hellrothe, bei 1 auf 9 dunkelrothe Kryst. (Hermann, P. A. **37**. 408; Wöhler, s. Mucklé, A. **104**. 370).

Kaliumiridiumplatinchlorid (Hermann l. c.).

Kaliumiridiumosmiumchlorid (Hermann l. c.).

Iridiumoxychlorid wird aus Kaliumiridiumchlorid durch wenig Mercuronitrat gelbbraun gefällt (Berzelius l. c.).

Iridium und Brom.

Iridiumsesquibromid Ir_2Br_6; MG. 863,56; mit 44,58 Ir, 55,42 Br entsteht beim Lösen des blauen Hydroxyds in konz. HBr und Eindampfen in der Wärme oder im Vakuum neben H_2SO_4. Hellolivgrüne, sechsseitige Kryst. mit $8H_2O$, verlieren bei 100 bis 120° unter Braunfärbung Krystallwasser, llösl. in H_2O, nicht in Alk. und Ae. (Birnbaum, „Bromverbindungen des Iridiums". Dissert. Göttingen 1864).

Wasserstoffiridiumsesquibromid $Ir_2Br_6.6HBr + 6H_2O$; MG. 1455,88; mit 59,33 IrBr, 33,26 HBr, 7,41 H_2O entsteht bei der Darstellung von Iridiumsesquibromid; stahlblaue, im durchfallenden Lichte braunrothe, zerfliessliche Nadeln, lösl. in H_2O, Alk. und Ae.; wird bei H_2O-Entziehung undurchsichtig, schmilzt bei 100°, verliert bei stärkerer Hitze Br und HBr (Birnbaum l. c.).

Kaliumiridiumsesquibromid $Ir_2Br_6.6KBr + 6H_2O$; MG. 1684,06; mit 51,28 Ir_2Br_6, 42,30 KBr, 6,42 H_2O entsteht beim Behandeln von Kaliumiridiumbromid mit SO_2, Neutralisiren mit K_2CO_3 und Zusatz von KBr. Man reduzirt Iridiumchlorid mit H_2S zu Sesquichlorid und digerirt das Filtr. mit KBr. Lange, olivengrüne, lebhaft glänzende, vierseitige Nadeln; verwittert, verliert bei 100 bis 120° alles H_2O; gibt bei gelindem Glühen Ir. HNO_3 und HCl färben die wässerige Lsg. blau, $AgNO_3$ fällt Silberiridiumsesquibromid (Birnbaum l. c.; J. **1864**. 291).

Natriumiridiumsesquibromid $Ir_2Br_6.6NaBr + 24H_2O$ entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Iridiumbromid in H_2O mit NaBr oder beim Versetzen von Iridiumsesquibromid mit NaBr. Dunkelolivgrüne Rhomboëder, in H_2O llösl.; verwittert an der Luft, schmilzt bei 100° im Krystallwasser, verliert bei 150° alles H_2O unter Braunfärbung, gibt

beim Glühen Br, Ir und NaBr. Die grüne Lsg. wird durch HNO_3 oder Chlorwasser blau gefärbt (Birnbaum l. c.).

Ammoniumiridiumsesquibromid, Ammoniumiridobromid $IrBr_6 . 6NH_4Br + H_2O$. Man löst bis zur vollständigen Sättigung Ammoniumiridiumbromid in wässeriger SO_2, gibt NH_4Br zu, erw., lässt erkalten und neutralisirt mit $(NH_4)_2CO_3$. Luftbeständige, olivengrüne, mikroskopische Nadeln, in kaltem H_2O schwer, in heissem etwas lösl., verliert bei 100° unter Braunfärbung H_2O (Birnbaum l. c.).

Silberiridiumsesquibromid $Ir_2Br_6 . 6AgBr$ aus Alkaliiridiumsesquibromid mit $AgNO_3$; schmutziggrüne, amorphe Masse, unlösl. in H_2O und Säure, frisch gefällt etwas lösl. in NH_3 (Birnbaum l. c.).

Quecksilberchlorüriridiumsesquibromid $3Hg_2Cl_2, Ir_2Cl_6$? wird aus Natriumiridiumchlorid oder Sesquichlorid mit $Hg(NO_3)_2$ hellockergelb gefällt (Claus, Beitr. 26).

Quecksilberbromüriridiumsesquibromid $3Hg_2Br_2 . Ir_2Br_6$ (?) wird aus Kaliumiridiumbromid oder Sesquibromid mit $Hg_2(NO_3)_2$ hellgelb gefällt (Birnbaum l. c.).

Iridiumbromid, Iridibromid $IrBr_4$; MG. 511,54; mit 37,63 Ir, 62,37 Br entsteht aus Iridiumhydroxyd und HBr, aus Kaliumiridiumbromid und Kieselfluorwasserstoffsäure. Nach Zusatz von HNO_3 (um die Zersetzung in Iridiumsesquibromid resp. die Wasserstoffverbindung desselben zu verhindern) werden die erhaltenen Lsgn. eingedampft, wobei sie sich blau färben; blaue, zerfliessliche Kryst., in H_2O und Alk. llösl., gibt beim Glühen reines Ir (Birnbaum l. c.).

Kaliumiridiumbromid $IrBr_4 . 2KBr$; MG. 749,12; mit 68,29 $IrBr_4$, 31,71 KBr entsteht beim Erwärmen von Iridiumchlorid, Iridiumammoniumchlorid oder Iridiumnatriumchloridlsg. mit konz. Lsg. von KBr und Verdampfen der grünen, später blauen Flüss. im Vakuum über H_2SO_4; undurchsichtige, glänzende, schwarzblaue Kryst., luftbeständig, in H_2O wlösl., in Alk. und Ae. unlösl., liefert beim Glühen Br, Ir und KBr (Birnbaum l. c.).

Natriumiridiumbromid $IrBr_4 . 2NaBr$ entsteht beim Behandeln der wässerigen Lsg. von Natriumiridiumsesquibromid mit HNO_3 und Eindampfen; beim Verdampfen der Lsg. von Iridiumchlorid unter Zusatz von HNO_3; schwarze, wasserhaltige Nadeln, in H_2O und Alk. mit blauer Farbe llösl., färbt sich beim Trocknen hellblau, gibt beim Glühen Br Ir und NaBr (Birnbaum l. c.).

Ammoniumiridiumbromid $IrBr_4 . 2NH_4Br$ entsteht beim Behandeln von Iridiumsalmiak mit auf dem Wasserbade erw. NaBr-Lsg; schwarzblaue, kleine Octaëder, wlösl. in H_2O (Birnbaum l. c.).

Iridium und Jod.

Ammoniumiridiumjodür $IrJ_2 . 2NH_4J$ entsteht beim Lösen von Iridiumsalmiak in siedender, konz. KJ-Lsg.; schwarze, mikroskopische Prismen oder schwarzgraue, metallglänzende Flitter, in H_2O und Alk. unlösl., zersetzt sich bei 200° (Oppler, Jodverbindungen des Iridiums. Göttingen 1857; J. **1857**. 263).

Iridiumsesquijodid Ir_2J_6 (?) entsteht beim Vermischen der wässerigen Lsg. von Kaliumiridiumjodid mit NH_4Cl nach: $2(2KJ.IrJ_4) + 4NH_4Cl = 4KCl + 4NH_4J + J_2 + Ir_2J_6$. Schwärzlich, kryst., in kaltem H_2O und Alk. wlösl., in heissem H_2O etwas leichter (Oppler l. c.).

Kaliumiridiumsesquijodid $Ir_2J_6.6KJ$ kryst. aus einer mit KJ-Lsg. versetzten Lsg. von Iridiumsesquichlorid; undeutliche Kryst., in H_2O und Alk. unlösl., in Säuren und Alkalien lösl. (Oppler l. c.; J. **1857**. 263).

Ammoniumiridiumsesquijodid $IrJ_6.6NH_4J + H_2O$ entsteht beim Eindampfen der bei der Darstellung des Ammoniumiridiumjodür erhaltenen Mutterlauge; mikroskopische, lebhaft glänzende Nadeln, in Alk. und kaltem H_2O unlösl., lösl. in heissem H_2O (Oppler l. c.).

Silberiridiumsesquijodid wird durch $AgNO_3$ aus Kaliumiridiumjodid dunkelbraun, amorph gefällt (Oppler l. c.).

Iridiumjodid IrJ_4; MG. 698,66; mit 27,56 Ir, 72,44 J entsteht aus Iridiumchlorid mit KJ und HCl in der Siedehitze, auch beim Lösen von Ammoniumiridiumchlorid in KJ und längerem Kochen; schwarzes Pulver, in H_2O und Säuren unlösl., in Jodkalimetalllsg. llösl., verliert bei ca. 360° sein J (Lassaigne, J. Chim. méd. **11**. 62; Oppler l. c.).

Kaliumiridiumjodid $IrJ_4.2KJ$; MG. 1029,8; mit 67,83 IrJ_4, 32,17 KJ entsteht beim Ueberleiten von J-Dampf über ein auf 60 bis 70° erh. Gemenge von Ir und KJ. Durch Behandeln von Iridiumchlorid mit KJ-Lsg. und beim Lösen von Iridiumjodid in KJ; dunkle, metallglänzende Octaëder, in H_2O mit rubinrother Farbe llösl., in Alk. unlösl. (Oppler l. c.).

Natriumiridiumjodid $IrJ_4.2NaJ$ entsteht aus Iridiumchlorid-Lsg. mit überschüssigem NaJ; dunkelbraungrünes Pulver, in Alk. unlösl., wlösl. in H_2O, leichter in Säuren, zerfällt bei höherer T. in J, Ir und NaJ (Oppler l. c.).

Ammoniumiridiumjodid (?) entsteht beim Lösen von Iridiumsalmiak in kalter, konz. KJ-Lsg.; glänzende, dunkelbraune Kryst. In H_2O lösl., zersetzt sich bei gelindem Erwärmen dieser Lsg. in Ir, J und NH_4J; in Alk. unlösl.

Iridium und Schwefel.

Iridiumsulfür IrS; MG. 224,48; mit 85,75 Ir, 14,25 S entsteht beim Glühen von Ir in S-Dampf, beim Glühen einer höheren Schwefelungsstufe unter Luftabschluss, durch Fällen eines Iridiumoxydulsalzes mit H_2S; graue oder dunkelgelbe Masse (Berzelius, P. A. **13**. 435, 527; **15**. 208; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1296), schwarzblau (Böttcher, J. pr. **3**. 277). Zersetzt sich beim Glühen in einem verschlossenen Gefäss, entwickelt beim Rösten SO_2. Das mit H_2S gefällte Sulfür ist in HNO_3 lösl., das durch Glühen erhaltene darin unlösl., ebenso in Königswasser.

Schwefeliridiumkalium. Schwefeliridium ist in K_2S etwas lösl. (Fellenberg, P. A. **50**. 66).

Iridiumsesquisulfid Ir_2S_3; MG. 480,94; mit 80,05 Ir, 19,95 S wird aus Sesquioxydsalzen mit H_2S gefällt; braunschwarz, entwickelt beim Erwärmen SO_2; in K_2S und H_2O lösl. (Berzelius, P. A. **13**. 435, 527; **15**.

208; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1296; Bettendorf, Niederrhein. Sitzungsb. **1872**. 9).

Iridiumsulfid IrS_2; MG. 256,46; mit 75,07 Ir, 24,93 S wird aus Iridiumammoniumchlorid mit gleich viel S (?) gefällt (Vauquelin, Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 1297); beim Glühen von Iridiumpulver mit S und Alkalikarbonat (Fellenberg, P. A. **50**. 66); wird aus Iridiumchlorid oder Kaliumiridiumchlorid mit H_2S gefällt (Berzelius). Schwarzes Pulver (Vauquelin l. c.), dunkelbraunes Pulver (Berzelius), schwarz, mit glänzenden Punkten, zwischen den Zähnen knirschend (Böttger, J. pr. **3**. 277), liefert bei heftigem Glühen Ir, lösl. in HNO_3, K_2S und H_2O, wird in der Kälte durch Cl nicht zersetzt. Ueber die aus einem bestimmten Gewicht Iridiumsulfid erhaltene Menge Chlorid vergl. Gmelin (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1297).

Kaliumiridosulfit $IrO(SO_2)_2 . 3K_2SO_3$? entsteht aus der Mutterlauge von der Darstellung des Doppelsalzes von Kaliumiridiumsesquioxydsulfit mit Iridiumsesquichlorid und KCl (s. d.), beim Verdampfen mit viel Kaliumsulfit. Weisses, kryst. Pulver, in H_2O wlösl., gibt beim Erhitzen SO_2, S, Ir und K_2SO_4, verliert bei 180° 10% H_2O (Claus, J. pr. **42**. 359).

Iridosulfitchlorkalium $IrO(SO_3)_2 . 6KCl$? entsteht beim Lösen von Kaliumiridiumsulfit in HCl und Abdampfen (Claus, J. pr. **42**. 359).

Iridiumsesquisulfit, Iridosulfit $Ir_2(SO_3)_3 + 6H_2O$ mit 52,57 Ir, 32,71 SO_3 und 14,71 H_2O entsteht bei wiederholtem Einleiten von SO_2 in H_2O, das Iridiumhydroxyd vertheilt enthält; die Flüss. färbt sich dabei olivgrün. Gelb, kryst., in H_2O wlösl., in Säuren mit grüner Farbe unter Entbindung von SO_2 lösl., verliert bei ca. 180° alles H_2O, gibt beim Erhitzen im Rohr SO_2, SO_3 und Iridiumoxyd. Färbt sich mit KOH braun, beim Kochen grün unter Abscheidung von Sesquioxyd (Birnbaum, A. **136**. 179; J. **1865**. 283).

Basisches Iridiumsesquisulfit $Ir_2O_2SO_3 + 4H_2O$; der bei der Darstellung von Iridosulfit nicht in Lsg. gehende Theil; schwarzbraun, spröde Masse, in H_2O unlösl., in HCl und H_2SO_4 mit grüner Farbe unter Entwickelung von SO_2 lösl., verliert bei 100° das H_2O (Birnbaum l. c.).

Kaliumiridiumsesquisulfit $Ir_2(SO_3)_3 . 3K_2SO_3 + 6H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Lsg. von Iridiumsesquisulfit mit nur soviel K_2CO_3, dass die Flüss. klar bleibt; feinkörniger, hellgelber Niederschlag, in H_2O wlösl., verliert bei 150° alles H_2O, beim Glühen SO_2 (Birnbaum, A. **136**. 183; J. **1865**. 284).

Kaliumiridiumchlorosulfit, Kaliumiridiumsesquisulfitiridiumsesquichloridchlorkalium $Ir_2(SO_3)_2Cl_2 . 2K_2SO_3 . 4KCl + 12H_2O$ entsteht beim Lösen von 1 Thl. Kaliumiridiumsesquichlorid in 12 Thln. H_2O, Versetzen mit einer Lsg. von 0,5 Thl. K_2CO_3, die vorher mit SO_2 ges. wurde, und Erhitzen, bis die olivgrüne Flüss. roth geworden. Fleischrothe oder mennigrothe, sechsseitige Prismen, verlieren bei 180° 15% H_2O, zersetzen sich schwer beim Glühen (Claus, J. pr. **42**. 354).

Iridiumsesquisulfitiridiumsesquichloridchlorkalium $Ir_2(SO_3)_2Cl_2 . 8KCl + 4H_2O$, rothe Prismen, verliert bei 180° schwer 5,6% H_2O, gibt beim Erhitzen SO_2, Ir und KCl.

Iridiumsesquichloridiridiumsesquisulfitkaliumsulfit $Ir_2(SO_3)_2Cl_2 . 4K_2SO_3$ (?), bernsteingelbe, terpentinartige Masse, die zu einem gelben Pulver eintrocknet (Claus, J. pr. **42**. 358).

Natriumiridiumsesquisulfit $Ir_2(SO_3)_3 . 3Na_2SO_3 + 8H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Lsg. von Iridiumsesquisulfit mit soviel Na_2CO_3, dass die Flüss. noch klar bleibt, und Stehenlassen an der Luft; feinkörniger, kryst., hellgelber Niederschlag, verliert bei 150° alles H_2O, gibt beim Glühen SO_2, Ir und Na_2SO_4 (Birnbaum, A. **136**. 183; J. **1865**. 284).

Ammoniumiridiumsesquisulfit $Ir_2(SO_3)_3 . 3(NH_4)_2SO_3 + 3H_2O$, wie das Na-Salz (Birnbaum, A. **136**. 183; J. **1865**. 284).

Iridiumsulfat, Iridosulfat kommt in einem Doppelsalz vor, das man durch Erhitzen von Ir-Verbindungen mit Kaliumbisulfat bis zum Schmelzen und Behandeln mit K_2SO_4 erhält (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **96**. 1236, 1406, 1551).

Iridium und Stickstoff.

Iridonitrit, Iridonitroxylsäure $Ir_2(NO_2)_{12}H_6$, blassgelbe, llösl. Nadeln (Gibbs, B. **4**. 281).

Kaliumiridiumsesquinitrit $Ir_2O_6(NO)_{12}O_6K_6 + 2H_2O$, blassgrünlichgelbe Kryst., in H_2O llösl. (Gibbs, B. **4**. 280; Sill. Am. J. [2] **29**. 427; J. **1860**. 217).

Kaliumiridiumsesquinitritkaliumiridiumsesquichlorid $Ir_2Cl_6 . 3(Ir_2O_6)(NO)_{12}O_6K_6 . 6KCl$, gelblichweiss, kryst. (Gibbs l. c.; Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 7. 7).

Natriumiridiumsesquinitrit $Ir_2O_6 . (NO)_{12}O_6Na_6 + 2H_2O$, dem K-Salz ganz analoger Körper (Gibbs, B. **4**. 280).

Iridiumsesquichloridnatriumiridiumsesquinitrit $Ir_2Cl_4O_4(NO)_8O_4Na_4 + 2H_2O$ (?), weisses, wlösl. Pulver (Gibbs, B. **4**. 280). Lang (K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 7. 7) stellte durch Behandeln einer Lsg. von Natriumiridiumchlorid in H_2O mit Natriumnitrit das gelbweisse $6NaCl . Ir_2Cl_6 . 3[Ir_2O_6(NO)_{12}O_6Na_6]$ dar.

Baryumiridiumsesquichloridiridiumsesquinitritbaryum $Ir_2Cl_6 . 3BaCl_2 Ir_2(NO_2)_6 . 3Ba(NO_2)_2$ entsteht beim schwachen Glühen von Ir mit $BaCl_2$ im Cl-Strom und Kochen mit Baryumnitrit; weisses Pulver, in H_2O etwas lösl. (Lang, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 7. 8).

Iridiumsesquioxydsilbernitrit $Ir_2(NO_2)_6 . 6AgNO_2$ entsteht bei der Darstellung von Silberiridiumsesquichlorid; kleine, weisse Nadeln, in kaltem H_2O wenig, in heissem etwas lösl. (Lang, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 7. Nr. 7. 9).

Quecksilberoxydiridiumsesquinitrit $Ir_2(NO_2)_6 . 3Hg(NO_2)_2$, blassgelbes, unlösl. Pulver, färbt sich beim Erhitzen tiefgelb, beim Erkalten hellgelb (Gibbs, B. **4**. 280).

Kobaltinitratammoniak mit Iridiumsesquinitrit, Luteokobaltnitritiridiumsesquinitrit $Ir_2(NO_2)_6 . (10NH_3Co_2)(NO_2)_6$ und $Ir_2(NO_2)_6 . (12NH_3Co_2)(NO_2)_6$ (Gibbs, B. **4**. 280).

Iridiumbasen.

Iridiumdiamminhydroxyd, Iridiumhydroxyduldiammoniak, Iridosammoniumhydroxyd $[Ir(NH_3)_2](OH)_2$ ist im freien Zustand nicht bekannt.

Iridiumdiamminchlorid, Iridiumchlorürammoniak, Iridosammoniumchlorid $Ir(NH_3)_2Cl_2$ entsteht beim Lösen des aus Iridiumchlorid dargestellten Chlorürs in überschüssigem Ammoniumkarbonat und Neutralisiren mit verd. HCl; gelbes, körniges Salz, in H_2O unlösl., zersetzt sich beim Erhitzen (Skoblikoff, Petersb. akad. Bull. Cl. phys. math. **11**. 25; J. **1852**. 428).

Iridiumdiamminsulfat, Iridosammoniumsulfat $Ir(NH_3)_2SO_4$ mit 59,69 Ir, 10,54 NH_3, 29,77 $SO_3 + O$ entsteht beim Erhitzen von Iridosammoniumchlorid mit überschüssiger, verd. H_2SO_4; grosse, orangegelbe Blätter, in H_2O llösl. (Skoblikoff l. c.).

Iridiumtetrammindihydroxyd, Iridiumhydroxydultetraammoniak, Iridodiammoniumhydroxyd $[Ir(NH_3)_4](OH)_2$ und

Iridiumtetramminhydroxyd, Iridiumhydroxydammoniak, Iridiumdiammoniumhydroxyd $[Ir(NH_3)_4](OH)_4$ sind in freiem Zustande nicht bekannt, ihre Salze siehe unten. Nomenklatur für ammoniakalische Metallverbindungen vergl. Cleve, „On ammoniacal platinum bases" K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. Bd. **10**. Nr. 9, 86).

Iridiumtetrammindichlorid, Iridodiammoniumchlorid $Ir(NH_3)_4Cl_2$ entsteht bei wiederholtem Kochen von Iridoammoniumchlorid mit überschüssigem NH_3; weisser, schwer kryst. Niederschlag, in kaltem H_2O unlösl., Alkalien entbinden in der Kälte kein, beim Kochen wenig NH_3 (Skoblikoff l. c.).

Iridiumsesquichloridammoniak bildet sich beim Neutralisiren von Iridiumsesquihydroxydammoniak mit HCl als hellfleischfarbenes, kryst., sehr schwerlösl. Pulver (Claus, Beitr. Dorpat **1854**. 90; J. **1855**. 434).

Iridiumtetramminchlorid, Iridiumchloridammoniak, Iridiumdiammoniumchlorid $Ir(NH_3)_4Cl_4$ entsteht beim Behandeln des Chloroirididdiammoniumoxydnitrats mit überschüssiger HCl; violetter Niederschlag, wenig in kaltem, leichter in heissem H_2O lösl. $AgNO_3$ fällt nur die Hälfte des Cl (Skoblikoff l. c.; A. **84**. 276).

Iridiumtetramminsulfat, Iridodiammoniumsulfat $Ir(NH_3)_4SO_4$ entsteht beim Behandeln von Iridodiammoniumchlorid mit H_2SO_4; rhombische Prismen, leicht in heissem, schwer in kaltem H_2O, wlösl. in Alk., zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Verpuffung (Skoblikoff, Petersb. akad. Bull. Cl. phys. math. **11**. 25; J. **1852**. 428).

Iridiumtetramminchlorosulfat, Iridiumdiammoniumchlorosulfat $Ir(NH_3)_4Cl_2SO_4$ aus Irididdiammoniumnitrat mit verd. H_2SO_4; feine, grünliche Nadeln, in H_2O wlösl. (Skoblikoff l. c.).

Iridiumtetramminchloronitrat, Iridiumdiammoniumchloronitrat $Ir(NH_3)_4Cl_2(NO_3)_2$ mit 42,26 Ir, 14,93 NH_3, 15,59 Cl, 27,22 NO_3 entsteht beim Erwärmen von Iridosammoniumchlorid mit allmählich zu-

gesetzter konz. HNO_3 und Umkrystallisiren aus heissem H_2O; gelbliche, glänzende Krystallblätter (Skoblikoff l. c.).

Iridiumpentamminverbindungen entsprechen den Purpureosalzen, da sie aber beim Ir wie auch Rh schwach gelb gefärbt sind, so erscheint der Name Purpureoverbindungen weniger zutreffend.

Iridiumpentamminhydroxyd, Iridiumsesquihydroxydammoniak $Ir(NH_3)_5(OH)_3$ oder $(10NH_3Ir_2)(OH)_6$. Beim Behandeln von Iridiumsesquichloridammoniak mit Ag_2O und H_2O entsteht eine rosenrothe, alkalische Flüss., aus der sich mit Säuren hellfleischfarbene, kryst. Salze darstellen lassen (Claus, Beitr. 90).

Iridiumpentammintrichlorid, Purpureoiridiumchlorid $Ir(NH_3)_5Cl_3$ entsteht beim Umkrystallisiren der Produkte von NH_3 und Iriumtri- und tetrachlorid bezw. deren Doppelsalzen; gelbbraune, octaëderähnliche Kryst., isomorph mit den analogen Verbindungen von Co und Rh, lösl. in 153,1 Thln. H_2O; $AgNO_3$ fällt nur zwei Drittel des Cl-Gehaltes (W. Palmaer, B. **1889**. 15; B. **1890**. 3810).

Iridiumpentamminchlorobromid $Ir(NH_3)_5ClBr_2$ aus Iridiumpentamminchlorosulfat mit der berechneten Menge $BaBr_2$; hellgelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminchlorojodid $Ir(NH_3)_5ClJ_2$ aus Chlorosulfat mit der Lsg. einer berechneten Menge $BaCO_3$ und HJ; bräunlichgelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminchlorosulfat $Ir(NH_3)_5ClSO_4 + 2H_2O$ entsteht beim Zerreiben von $Ir(NH_3)_5Cl_3$ mit konz. H_2SO_4, Lösen in H_2O, Fällen mit Alk. und Umkrystallisiren aus H_2O; lange, hellweissgelbe Prismen, verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminchloronitrat $Ir(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$ aus dem Chlorosulfat mit $BaNO_3$; hellgelbe, sternförmige Kryst. (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminchloronitrit $Ir(NH_3)_5Cl(NO_2)_2$ aus dem Trichlorid mit der berechneten Menge $AgNO_3$; grosse, hellgelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminchloroplatinat $Ir(NH_3)_5Cl_3PtCl_4$ aus Pentammintrichlorid und Platinchlorid; schwerer, orangegelber, sehr schwerlösl. Niederschlag (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentammintribromid $Ir(NH_3)_5Br$ entsteht beim Behandeln von Pentammintrichlorid mit NaOH und Fällen der mit Schnee gekühlten Lsg. mit HBr. Beim Behandeln von Pentammintrichlorid mit Ag_2O und H_2O und darauf mit HBr; gelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminbromonitrit $Ir(NH_3)_5Br(NO_2)_2$ aus dem Tribromid durch Behandeln mit $AgNO_2$; hellgelbe, dicke Prismen, deren Lsg. in H_2O alkalisch reagirt (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminbromosulfat $Ir(NH_3)_5BrSO_4 + H_2O$ aus Bromonitrit mit H_2SO_4; gelbe, glänzende Tafeln (W. Palmaer l. c.).

Iridiumpentamminsulfat, Schwefelsaures Iridiumsesquioxydammoniak $Ir_2(NH_3)_{10}(SO_4($ $_3$ mit 45,67 Ir, 20,17 NH_3, 34,16 $SO_3 + O$ aus Iridiumsesquioxydammoniak mit H_2SO_4; hellfleischfarben, kryst., in H_2O lösl., reagirt neutral (Claus, Beitr. 91).

Iridiumpentammintrinitrat, Salpetersaures Iridiumsesquioxydammoniak $Ir(NH_3)_5(NO_3)_3$ oder $Ir_2(NH_3)_{10}(NO_3)_6$ aus Iridiumsesquioxydammoniak mit HNO_3; undeutliche, hellfleischfarbene Prismen (Claus

l. c.). Durch Erhitzen von Aquopentamminnitrat auf 100° (Palmaer, B. **1891**. 2096).

Iridiumpentamminkarbonat, Kohlensaures Iridiumsesquioxydammoniak $Ir_2(NH_3)_{10}(CO_3)_3 + 8H_2O$ aus Iridiumsesquioxydammoniak mit CO_2; hellfleischfarben, kryst., in H_2O lösl., reagirt alkalisch (Claus l. c.).

Iridiumaquopentamminverbindungen entsprechen den Roseosalzen (Palmaer, B. **1891**. 2090).

Iridiumaquopentamminchlorid $Ir(NH_3)_2 . H_2O . Cl_3$ entsteht beim Behandeln von 5 g Pentamminchlorid mit einer Lsg. von 3,2 g KOH in 50 ccm H_2O und Kochen am Rückflusskühler. Der entstandene geringe Niederschlag wird abfiltr., das Filtr. auf —5° abgekühlt und 30 ccm rauchender, 40%iger HCl unter Umrühren hinzugegeben. Ausbeute 3,7 g = 70%. In H_2O sehr llösl., verliert bei 100° $1H_2O$ (Palmaer, B. **1891**. 2094).

Iridiumaquopentamminbromid $Ir(NH_3)_5 . H_2O . Br_3$ entsteht beim Kochen des Pentamminchlorides mit der 1,5fachen Menge KOH und 10 Thln. H_2O. Die mit Eis und NaCl gekühlte Lsg. wird mit 0,66 Vol. 50% HBr versetzt; verliert bei 100° $1H_2O$ (Palmaer l. c.).

Iridiumaquopentamminnitrat $Ir(NH_3) . H_2O . (NO_3)_3$ entsteht beim Kochen eines Pentamminsalzes mit KOH, Abkühlen auf —5° und Versetzen mit 32% HNO_3; durch Behandeln von Aquopentamminchlorid mit 3 Thln. H_2O und 32% HNO_3; rhombische, mikroskopische Kryst., verliert bei 100° $1H_2O$ (Palmaer l. c.).

Iridium und Phosphor.

Phosphoriridium Ir_2P (?) entsteht beim Glühen von Ir-Staub mit P im hessischen Tiegel als relativ leichtflüssige Verbindung mit 7,52 bis 7,74 P, gibt bei starkem Glühen in einem Bett von Kalk reines Ir (J. Holland, Monit. scientif. [3] **14**. 1170; J. **1884**. 1719; D. R. P. 15979); vergl. Clarke und Joslin, Ch. N. **45**. 168); dient zu Spitzen für goldene Schreibfedern.

Iridiumphosphorchloride. 1 g Iridiumbioxydhydrat wird mit 10 g Phosphorsuperchlorid und 15 g Phosphortrichlorid etwa 30 Stunden im Rohr auf 300° erh. Die kryst. Antheile trennt man nach dem Erkalten vom überschüssigen Trichlorid und behandelt bei 250° mit Phosphoroxychlorid. Hellgelbe Kryst., lufttrocken IrP_3Cl_{15}, gibt bei 70 bis 80° $IrCl_3 . 2PCl_3 . PCl_5$, bei 120 bis 125° $IrCl_3 . 3PCl_3$, bei 190° $Ir_3Cl_2 . 6PCl_3$ (ziegelroth), bei schnellem Erhitzen über 150° $IrCl_3 . PCl_3 . PCl_5$ und $2IrCl_3 . 2PCl_3 . PCl_5$. Chloroform verwandelt es bei 160° in $IrCl_3 . 2PCl_3$; CS_2 und PCl_3 in $IrCl_3 . 3PCl_3$, H_2O in $2(IrCl_3) . 3(H_3PO_3) . 3(H_3PO_4)$. Letzteres bildet mit K, Ag, Pb, NH_4 etc. Salze (Geisenheimer, C. r. **110**. 1004 bis 1006).

Iridiumphosphorbromid $IrBr_3 . 3PBr_3$ entsteht bei Behandeln von Iridiumhydroxyd mit Br und Phosphortribromid im Rohr bei 300° rothe Nadeln (Geisenheimer, C. r. **111**. 40 bis 41).

Iridium und Arsen.

Iridiumphosphorchloridarsenchlorid $2(IrP_3Cl_{15}).5AsCl_3$ entsteht beim Erhitzen von Iridiumphosphorchlorid mit Chlorarsen im Rohre auf 250°, oder von Iridiumbioxydhydrat mit Chlorarsen auf 300°; rubinrothe Prismen, lösl. in H_2O unter Abgabe von HCl. Wendet man bei der Darstellung die gerade ausreichende Menge von Pentachlorid an, so bildet sich $IrCl_3.2PCl_3.2AsCl_3$ in violett glänzenden, schwarzen Nadeln, die in H_2O mit violetter Farbe lösl. sind (Geisenheimer, C. r. **110**. 1336 bis 1337).

Iridium und Kohlenstoff.

Kohlenstoffiridium IrC_4; MG. 240,38; mit 80,08 Ir, 19,92 C entsteht beim Erhitzen von Ir in der Alk.-Flamme als sammetschwarze, abfärbende Schicht, die sich bei geringem Erhitzen entzündet, von selbst fortglimmt und 80,2 % Ir zurücklässt. Die Oxyde des Ir in Kohlenwasserstoff, Alk. oder Ae. erh., liefern unter Feuererscheinung IrC_4 (Berzelius, P. A. **13**. 435, 527; **15**. 208).

Kaliumiridiumcyanür $Ir(CN)_2.4KCN$ entsteht bei gelindem Glühen von Blutlaugensalz mit pulverförmigem Ir; wasserhelle, vierseitige Säulen, gibt mit $HgNO_3$ einen gelbweissen Niederschlag, der beim Glühen in einer Retorte ein graues Pulver liefert (Iridiumcyanür?) (Birnbaum, A. **133**. 161; Martius, A. **117**. 371; Döbereiner, P. A. **37**. 548).

Iridiumsesquicyanid, Cyaniridium $Ir_2(CN)_6$ nur in Doppelverbindungen bekannt (Claus, J. **1855**. 445; Martius, A. **117**. 369).

Wasserstoffiridiumsesquicyanid $Ir_2(CN)_6.6HCN$ mit 76,97 $Ir_2(CN)_6$ und 23,03 HCN entsteht beim Behandeln des Ba-Salzes mit H_2SO_4 (Martius l. c.; Beilstein, II. Aufl. 1125); kryst. aus Ae. in H_2O-freien Krusten, wlösl. in Ae., llösl. in Alk. und H_2O, färbt sich bei 300° unter Entwickelung von HCN grün, verhält sich wie eine starke Säure.

Kaliumiridiumsesquicyanid $Ir_2(CN)_6.6KCN$ entsteht bei 10 bis 15 Minuten langem Schmelzen von 1 Thl. Iridiumammoniumchlorid mit 1,5 Thln. KCN; farblose, rhombische Kryst., llösl. in H_2O, fast unlösl. in Alk., sehr beständig gegen Säuren; wird beim Glühen im Cl- oder O-Strom nur theilweise zerlegt (Wöhler und Booth, P. A. **31**. 161; Rammelsberg, P. A. **43**. 140).

Kupferiridiumsesquicyanid. Das beim Schmelzen von Iridiumsalmiak und KCN erhaltene Produkt wird in wenig H_2O gelöst, KCN in der filtr. Lsg. durch HCl beseitigt und mit $CuSO_4$ gefällt; violette Masse.

Baryumiridiumsesquicyanid $Ir_2(CN)_6.3Ba(CN)_2 + 18H_2O$ entsteht beim Kochen von Kupferiridiumsesquicyanid mit Barytwasser. Grosse, farblose, lange, rhombische Kryst., in H_2O llösl., in Alk. unlösl., verliert an der Luft $12H_2O$, wird bei 100° wasserfrei, sehr beständig (Martius, A. **117**. 369).

Iridium und Kalium.

Iridiumoxydulkalium (?). Kocht man Iridiumchlorür mit wässerigem KOH, so bleibt etwas von dem gebildeten Oxyd in KOH gelöst, diese

Lsg. färbt sich erst purpurroth, dann dunkelblau (Berzelius, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1307).

Iridiumsesquioxydkalium. Iridiumsesquioxydhydrat ist llösl. in KOH (Claus, J. pr. 49. 100 und 106).

Kaliumiridat (?) entsteht beim Glühen von Ir mit KNO_3; schwarzgrüne Masse, in H_2O zum Theil mit indigoblauer Farbe lösl. Der ungelöst bleibende Theil reagirt neutral und entwickelt mit HCl Cl (Claus, J. pr. 39. 101; N. Petersb. akad. Bl. 4. 480).

Iridium und Calcium.

Calciumiridiumsesquioxyd $Ir_2O_3.3CaO$ (?) entsteht beim Behandeln eines Alkaliiridiumdoppelsalzes mit luftfreiem, überschüssigem Kalkwasser; hellschmutziggelber Niederschlag (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 176).

Calciumiridiumoxyd wird aus der Lsg. von Iridiumhydroxyd in HCl durch Kalkmilch gefällt (Vauquelin, A. ch. 89. 150, 225; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1317).

Iridium und Blei.

Bleiiridiumoxyd $IrO.PbO_2$ entsteht beim Zusammenschmelzen von 100 Thln. PbO mit 5 Thln. Ir, 2 Thln. Kohle und Erhitzen bis zur Weissglut; glänzendes Krystallpulver, bildet beim Erhitzen mit H unter Feuererscheinung H_2O, gibt beim Glühen im Knallgasgebläse Ir, PbO und O (Deville und Debray, A. ch. [3] 61. 82).

Iridium und Eisen.

Fe fällt aus einer mit H_2SO_4 versetzten Ir-Lsg. ein graugrünes, schweres Pulver, das beim Glühen roth wird und nach Digestion mit HCl metallisches Ir liefert (Berzelius, P. A. 15. 213).

Legirungen.

Ir und Sn. 1 Thl. Ir vereinigt sich mit 4 Thln. Sn bei starker Rothglut zu einer mattweissen, harten, kryst. Legirung (Vauquelin, A. ch. 89. 150 und 225; Schw. 24. 21). Beim Schmelzen von Osmiumiridium mit 5 bis 6 Thln. Sn im Kohlentiegel werden nach langsamem Erkalten und Behandeln mit HCl schöne, glänzende, zuweilen treppenförmige Würfel $IrSn_2$ erhalten (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 343).

Ir und Zn. Nicht kryst. Legirung (Deville und Debray l. c.).

Ir und Pb entsteht bei starker Rothglut aus 1 Thl. Ir und 8 Thln. Pb. Dehnbare Legirung, viel härter und weisser als Pb (Vauquelin l. c.; Tennant, Phil. Transact. **1804**. 411; A. Gehl. **5**. 166).

Ir und Cu. 1 Thl. Ir liefert bei Weissglühhitze eine dehnbare, blassrothe Legirung, die härter als Cu ist (Vauquelin l. c.).

Ir und Ag. Ag vereinigt sich mit Ir nur unvollständig (Vauquelin l. c.; Tennant l. c.).

Ir und Hg. Natriumamalgam gibt in ges., wässeriger Lsg. von Natriumiridiumchlorid ein dickflüssiges Amalgam, das nach heftigem Glühen Ir als schwarzes Pulver zurücklässt (Böttger, J. pr. **12**. 352).

Ir und Au. Eine von der Farbe des Au nicht abweichende Legirung, die nach dem Behandeln mit Königswasser Ir als schwarzes Pulver zurücklässt (Tennant l. c.).

Ir und Pt kommt in der Natur vor. Pt wird durch Spuren von Ir härter (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 343). 1 Thl. Ir und 10 Thle. Pt liefern im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen eine gut hämmerbare, harte Legirung (Gaudin, J. pr. **16**. 55). Morin (C. r. **78**. 1502; J. **1874**. 1065) beschreibt die Herstellung der 250 kg schweren, 90 % Pt und 10 % Ir enthaltenden Legirung zur Anfertigung der Normalmetermassstäbe. Gefässe aus Pt mit 25 bis 30 % Ir widerstehen der Einwirkung von Königswasser vollständig. Iridiumplatinlegirungen eignen sich besonders gut zu Polenden von galvanischen Batterien (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 435 und 494).

Platiniridiumrhodium kommt in den Pt-Erzen vor. Eine Legirung von 75,2 Pt, 23,3 Ir, 1,7 Rh ist sehr hart, aber durchaus hämmerbar. Aehnlich verhalten sich Legirungen mit 92,1 Pt, 5,4 Ir, 4,1 Rh und mit 75,4 Pt, 19,6 Ir, 5 Rh (Deville und Debray l. c.).

Platiniridiumrhodiumzinn $(Pt.Ir.Rh)_2Sn_3$. Pt, Ir und Rh werden mit überschüssigem Sn zusammengeschmolzen und mit HCl behandelt. Man erhält eine gut kryst. Legirung mit 32 Pt, 19,5 Ir, 1,2 Rh, 47,3 Sn.

Ir und Ru. 8 Thle. Ru und 1 Thl. Ir geben eine Legirung vom SG. 14 (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 412).

Stavenhagen.

Osmium.

Os; AG. 191; W. 2, 4, 6 und 8.

Geschichtliches. Os (von ὀσμή wegen des starken Geruchs seines höchsten Oxydes) wurde 1803 von Tennant entdeckt. Später haben sich um die Kenntniss desselben und seiner Verbindungen besonders verdient gemacht: Berzelius, Frémy, Deville, Gibbs, Martius, Claus und Jacoby.

Vorkommen. Os ist ein nie fehlender Bestandtheil des Platinerzes; kommt auch mit Ir (und kleinen Mengen von Rh, Pt, Ru, Cu, Fe, zuweilen auch Au) verbunden für sich in einzelnen Körnern im Goldsande oder gemengt mit den Körnern des Platinerzes vor. Wird letzteres in Königswasser gelöst, so bleibt stets ein Os-Ir enthaltender Rückstand.

Darstellung. Da das Os stets mit Ir zusammen vorkommt, so ist seine Gewinnung stets mit der des letzteren Metalls (auch der übrigen Pt-Metalle) vereinigt. Der nach dem Auflösen des Platinerzes in Königswasser bleibende Rückstand (Osmium-Iridium) wird durch Erhitzen im O- oder Cl-Strome behufs Gewinnung von OsO_4 aufgeschlossen; event. ist vorhergehende Zertheilung oder Schmelzung mit Nitraten erforderlich. Nach Frémy (C. r. **38.** 1008) lässt sich der Rückstand, wenn aus feinen Blättern bestehend, dadurch aufschliessen, dass man ihn in Thonröhren oder besser in Platinröhren, durch welche von organischen Stoffen befreite Luft strömt, zum Glühen erh.; die aus dem Rohr austretenden Dämpfe von OsO_4 (etwas mitgerissenes Rutheniumoxyd scheidet sich im kälteren Theile des Rohrs an einigen hineingelegten Porzellanstücken kryst. ab) werden in vorgelegten Gefässen und schliesslich in Kalilauge aufgenommen. Kompaktere Stücke des Erzes oder Rückstandes werden erst zerkleinert, nach Deville und Debray (A. ch. [3] **56.** 385) am besten dadurch, dass man die Os-haltige Substanz mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Zn während mehrerer Stunden zum Rothglühen erh. und die erhaltene Legirung mit HCl behandelt. Das zurückbleibende feine Pulver lässt sich alsdann, nachdem es, um seine Verbrennlichkeit zu vermindern, zum Rothglühen erh. worden, in der von Frémy angegebenen Weise rösten.

Nach Deville und Debray (l. c.) wird auch Os-Ir mit dem vier- bis fünffachen Gewichte Zn zusammengeschmolzen, das letztere durch Dest. bei stärkerer Hitze entfernt und das zurückbleibende Pulver mit der 5,5fachen Menge BaO_2 innig gemengt und in einem gut verschlossenen Tiegel auf Silberschmelzhitze erh.; die schwarze Masse wird gröblich zerkleinert, in einer Glasretorte mit etwas H_2O und dann mit einer Mischung von 8 Thln. HCl und 1 Thl. gewöhnlicher HNO_3 übergossen, umgeschüttelt und dest., die übergehenden Dämpfe werden in einer stark abzukühlenden, gut schliessenden Vorlage aufgefangen. Wöhler (P. A. **31**. 161) erh. Pt-Rückstände mit dem gleichen Gewichte fein zerriebenen geschmolzenen NaCl in einer weiten und langen Glasröhre bis zum schwachen Glühen und lässt einen nicht zu starken Strom von feuchtem Cl darüber streichen; es entwickeln sich HCl und Dämpfe von OsO_4, welche in einen am Ende der Glasröhre angebrachten tubulirten Ballon sublimiren; die aus letzterem austretenden Dämpfe werden in eine Flasche mit verd. NH_3 geleitet. In dem mit Cl behandelten Inhalt der Röhre findet sich noch etwas OsO_4; zu dessen Gewinnung bringt man die Masse in einen hohen Cylinder mit H_2O, dampft die abgegossene tief braunrothe Flüss. mehrmals mit starker HNO_3 bis beinahe zur Trockniss ein und leitet die entweichenden Dämpfe in verd. NH_3 oder KOH.

Claus (N. Petersb. akad. Bull. **4**. 453; J. pr. **85**. 142) schloss das Os-Ir durch Schmelzen mit KOH und KNO_3 auf. 90 g des Erzes wurden mit 180 g KNO_3 und 90 g KOH gemischt und in einzelnen Portionen in einem grossen Silbertiegel, welcher in einen hessischen, am Boden mit MgO bedeckten Tiegel gestellt worden, 1 bis 1½ Stunden starker Rothglut ausgesetzt. Die einzelnen Schmelzen wurden jedesmal in eine Schale von Eisenblech ausgegossen und der zurückbleibende, ziemlich bedeutende Rest des unaufgeschlossenen Erzes 2- bis 3mal mit der angegebenen Menge der Schmelzmittel behandelt. Schliesslich blieben noch 30 g des Erzes unaufgeschlossen. Die gröblich gepulverten Schmelzkuchen wurden in einer verschlossenen Flasche mit 14 l destillirten Wassers tüchtig bis zum Auflösen geschüttelt und vier Stunden an einen dunklen Ort gestellt; die tief orangefarbige Lsg., welche freies KOH, KNO_2, osmium- und ruthensaures Kalium nebst freier OsO_4 enthält, wurde abgehebert und mit verd. HNO_3 neutralisirt; es bildet sich OsO_4, welche abdest. wird, und ein schwarzer Niederschlag von Osmium- und Rutheniumhydroxyd, der mit Königswasser behufs Gewinnung der OsO_4 vorsichtig dest. wird. Aus dem nach dem Auflösen der Schmelzen in H_2O verbleibenden Rückstande wird durch Dest. mit HNO_3 noch etwas OsO_4 gewonnen (vergl. Buttlerow, N. Petersb. akad. Bull. **10**. 177; A. **84**. 278; Martius, A. **117**. 357; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **31**. 63; A. **120**. 99).

Zur Gewinnung von metallischem Os wird die Lsg. der Destillate mit HCl und Hg behandelt und das gebildete Osmiumamalgam, welches mit Hg und HgCl gemischt ist, im H-Strome geglüht (Berzelius, P. A. **13**. 435, 527; **15**. 208). — Deville und Debray (l. c.) übersättigen die ammoniakalische Lsg. mit H_2S, erh. längere Zeit bis zum Sieden und glühen das abfiltr. und bei niederer T. getrocknete Schwefelosmium in einem glatten, gut verschliessbaren Tiegel aus Gaskohle, welcher in einen andern bedeckten irdenen Tiegel (der Zwischen-

raum wird mit Sand ausgefüllt) gestellt wird, 4 bis 5 Stunden auf Nickelschmelzhitze. v. Schneider (A. Suppl. 5. 267) leitet die durch Aufschliessen des Os-Ir mit Cl erhaltenen Dämpfe in einen Ballon, der zur Hälfte mit Alk. gefüllt ist, und dampft letzteren mit NH_3-Ueberschuss ein; die erhaltene Salzmasse (im Wesentlichen Frémy's Osmyldiamminchlorid) wird wieder in H_2O gelöst, nach der Filtration eingedampft und alsdann geglüht; es bleibt Os in traubig aufgeblähter Masse zurück (vergl. auch Martius l. c.). Leitet man die Dämpfe von OsO_4 mit CO_2 enthaltendem CO durch eine glühende Porzellanröhre, so wird amorphes Os abgeschieden. Wird eine Porzellanröhre im Innern mit reiner Kohle ausgefüttert (indem Benzoldämpfe in der Glühhitze hindurchgeleitet werden) und dann zum Glühen erh., während Dämpfe von OsO_4 durchströmen, so erhält man eine Röhre von Os (Deville und Debray, C. r. **82.** 1076).

Eigenschaften. Das aus den Lsgn. gefällte oder durch gelindes Glühen der Verbindungen erhaltene Os bildet ein glanzloses, schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt; im kompakten Zustande hat es metallischen Glanz und eine bläuliche Farbe, ähnlich der des Zn. SG. des dichten Os 21,3 bis 21,4 (Deville und Debray, A. ch. [3] **56.** 385), des kryst. 22,477 (Deville und Debray, C. r. **82.** 1076). In diesem Zustande ist Os der schwerste aller Körper. Spez. Wärme nach Regnault (A. ch. [3] **63.** 5) zwischen 19 und 98° 0,03113. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Os (halbgeschmolzen) ist bei 40° 0,00000657 (Fizeau), das Spectrum beginnt mit der Wellenlänge 6460 und endigt mit 4260 (Huggins, Phil. Trans. **154.** 139; Thalén, Mém. sur la déterm. des longeurs d'ondes. 1868). Bei einer T., welche höher ist, als die Verflüchtigungs-T. des Pt, verflüchtigt sich Os, ohne sich zu oxydiren oder zu schmelzen; bei Luftzutritt über die T. des schmelzenden Zn erh., verbrennt es zu OsO_4, deren Dämpfe ungemein giftig wirken und namentlich heftige Augenentzündungen verursachen. Es löst sich bei lebhafter Rothglut im drei- bis vierfachen Gewichte schmelzenden Sn; die erkaltete Legirung hinterlässt nach Behandeln mit HCl schön blaues, kryst., sehr hartes Os; die Kryst. bestehen aus treppenförmig an einander gelagerten Würfeln oder diesen sehr nahe stehenden Rhomboëdern (Deville und Debray, C. r. **82.** 1076). Wird die Legirung mit Zn mit HCl behandelt, so bleibt Os als amorphes, leicht entzündliches Pulver zurück; entfernt man jedoch aus dieser Legirung das Zn durch Dest. und glüht den Rückstand im Kohletiegel vor dem Knallgasgebläse, so erhält man Os als metallisch glänzende, bläuliche, das Glas ritzende, von Höhlungen durchzogene, aber nicht zusammengeflossene Masse (Deville und Debray l. c.; C. r. **94.** 1557). Im kompakten Zustande ist das Os in allen Säuren, auch Königswasser unlösl. und wird nur durch Schmelzen mit NaOH und KNO_3 (Claus l. c.) oder mit BaO_2 und $Ba(NO_3)_2$ (Deville und Debray l. c.) aufgeschlossen. Das fein zertheilte, aus Lsgn. gefällte oder bei niederer T. dargestellte Os wird von HNO_3 langsam gelöst, leichter von Königswasser, am leichtesten von rauchender HNO_3. Das gebildete OsO_4 wird aus der erw. Lsg. zugleich mit HNO_3 abdest. Beim Erhitzen von Os in vollkommen trockenem Cl bilden sich flüchtige Chloride von blauschwarzer und mennigrother

Farbe, jedoch nur in geringer Menge. Saures Kaliumsulfat wirkt auf Os nicht ein. Beim Schmelzen von Os mit KOH entsteht eine schwarze Masse, welche sich in H_2O ohne merkliche Gasentwickelung mit tief rothgelber Farbe löst und deren Lsg. auf Zusatz von Säuren schwarzes OsO_2 und OsO_4 gibt (Wöhler, A. **140**. 253).

AG. 195 (Berzelius), 199 (Frémy), 195 (Meyer und Seubert). Seubert bestimmte es aus Ammonium- und Kaliumosmiumchlorid zu 191,12, also dem periodischen Gesetz entsprechend kleiner als das des Ir. Er hält jedoch die Zahl noch für etwas zu hoch und nimmt vorläufig 191 an.

Osmium und Sauerstoff.

Os bildet mit O fünf Verbindungen: Osmiumoxydul OsO, Osmiumsesquioxyd Os_2O_3, Osmiumoxyd OsO_2, Osmiumsäure OsO_3 und Ueberosmiumsäure OsO_4. Die ersten drei Verbindungen haben basischen Charakter; es sind jedoch nur wenige ihrer Salze bekannt. OsO_3 bildet mit Basen Salze. OsO_4 ist als indifferentes Superoxyd aufzufassen.

Osmiumoxydul OsO; MG. 206,96; 100 Thle. enthalten 92,29 Os, 7,71 O; entsteht, wenn das Sulfit oder Kaliumosmiumsulfit mit Na_2CO_3 im CO_2-Strom erh. wird; grauschwarz, in Säuren unlösl. (Claus und Jacoby, N. Petersb. akad. Bull. **6**. 152; J. pr. **90**. 65).

Osmiumhydroxydul $2OsO + H_2O$ (?) entsteht, wenn Osmiumsulfit mit konz. Kalilauge bei Luftabschluss gekocht wird; es ist leicht oxydirbar, löst sich, frisch bereitet, in HCl mit indigoblauer Farbe; die Lsg. wird schnell violett, dunkelroth und endlich gelb.

Osmiumsesquioxyd Os_2O_3 (mit 88,86 Os und 11,14 O) scheint sich zu bilden, wenn Ammoniumosmiumtrichlorid, gemischt mit Na_2CO_3, im CO_2-Strom erh. wird: schwarzes Pulver, in Säuren unlösl. (Claus und Jacoby l. c.). In kupferrothen Schuppen entsteht Os_2O_3, wenn Dämpfe von OsO_4 durch ein glühendes, mit Kohle ausgefüttertes Porzellanrohr geleitet werden (Deville und Debray, C. r. **82**. 1076). Wird eine Lsg. von Kaliumosmiumtrichlorid mit KOH oder Na_2CO_3 versetzt, so entsteht Osmiumhydrosesquioxyd (?) als brauner, in Säuren lösl. Niederschlag. Die Lsgn. desselben in Säuren sind braunroth gefärbt; von salzartigen Verbindungen sind nur die Verbindungen von $OsCl_3$ mit KCl und NH_4Cl in fester Form bekannt. Siehe Osmiumtrichlorid (Claus und Jacoby l. c.).

Osmiumdioxyd. Osmiumoxyd OsO_2; MG. 222,92; 100 Thle. enthalten 85,68 Os, 14,32 O; entsteht beim Erhitzen von Kaliumosmiumchlorid mit Na_2CO_3 im CO_2-Strom; schwarzgrau, unlösl.; beim Erhitzen des Hydroxyds bei Luftabschluss bis zur Rothglut; metallglänzend, kupferroth.

Osmiumhydroxyd $Os(HO)_4$ (stets KOH-haltig) wird aus der Lsg. des Kaliumosmiumchlorids durch KOH, in der Kälte langsam, schneller in der Hitze gefällt; entsteht auch (rein), wenn eine Lsg. von OsO_4 durch organische Stoffe reduzirt oder eine Lsg. von osmiumsaurem Kalium mit verd. HNO_3 oder H_2SO_4 versetzt wird; in letzterem Falle zerfällt die Osmiumsäure in OsO_4 und OsO_2. Schwarzes, etwas schleimiges Pulver, nach dem Trocknen Stücke von muscheligem Bruch bildend. Schwer lösl. in HCl, unlösl. in verd. HNO_3 und H_2SO_4, wird durch

starke HNO_3 oxydirt. Ueber ein Hydrat mit $5H_2O$ vergl. Claus und Jacoby (l. c.).

Von salzartigen Verbindungen des OsO_2 sind nur das Chlorid, sowie dessen Doppelverbindungen genauer bekannt.

Osmiumtrioxyd, Osmiumsäure, Osmige Säure OsO_3; mit 79,96 Os und 20,04 O weder in freiem Zustande noch als Anhydrid bekannt (vergl. Mallet, Sill. Am. J. [2] 29. 49; Ch. N. I. 206). Die Salze (Osmate) sind roth oder grün; ihre Lsgn. sind beständig bei Anwesenheit von überschüssigem KOH, werden jedoch durch verd. Säuren sofort in OsO_2 und OsO_4 zersetzt (Analogie mit der MnO_3). SO_2 erzeugt unter Bildung von OsO_4 einen schön indigoblauen Niederschlag (von schwefligsaurem Osmiumoxydul?). Erwärmte HNO_3 oxydirt zu OsO_4.

Osmiumtetroxyd, Ueberosmiumsäure OsO_4; MG. 254,84; 100 Thle. enthalten 74,95 Os, 25,05 O; wird meist aus Os-Ir, resp. dem in Königswasser unlösl. Theile des Platinerzes dargestellt (siehe oben), aber stets verunreinigt mit HCl oder HNO_3, resp. KHO oder NH_3 erhalten. Zur Abscheidung aus den alkalischen Lsgn. werden dieselben mit HNO_3 destillirt; von der HNO_3 oder HCl wird OsO_4 durch wiederholte vorsichtige Dest. bei schwacher Hitze (OsO_4 geht zuerst über) befreit. Claus und Jacobi (l. c.) destilliren das mit Königswasser erhaltene Destillat, übersättigen das übergehende erste Drittel mit KHO und destilliren hiervon wiederum 0,33 ab; die Vorlage enthält alsdann reines OsO_4, theils als konz. Lsg., theils in schönen, grossen Kryst. Die meisten Osmiumverbindungen geben OsO_4, wenn man sie an der Luft glüht, mit HNO_3 oder Königswasser erhitzt oder mit einem Gemenge von Aetzkali und Salpeter schmilzt. Aus osmiumsaurem Kalium wird OsO_4 durch Säuren abgeschieden. Wasserfreies OsO_4 erhält man beim Erhitzen von Os in einer Kugelröhre in langsamem O-Strom; das meiste OsO_4 setzt sich in einer neben der ersten befindlichen zweiten, gut abgekühlten Kugel ab; eine kleine Menge, welche vom O-Strom mitgerissen wird, verdichtet man in KOH oder NH_3. Weisse, kryst. Masse, sublimirt in farblosen, glänzenden Nadeln (monoklin, Mallet, Sill. Am. J. [2] 29. 50). Mässig erw., wird OsO_4 weich und schmilzt unter 100^0 zu einer öligen Flüss., welche durchscheinend kryst. erstarrt. D. 142,08 und 142,24 (ber. 127,42) (Deville, C. r. **44**. 1101). Wird auf glühenden Kohlen unter heftiger Detonation reduzirt. OsO_4 schmeckt ätzend und brennend, riecht stark, höchst unangenehm, dem Cl ähnlich; seine Dämpfe sind höchst giftig. (Als Gegengift empfiehlt Clauss, N. Petersb. akad. Bull. 6. 285; A. 63. 355 die Einathmung von H_2S.) In H_2O langsam lösl., damit erh., schmilzt es unter demselben, wie P; die wässerige Lsg. riecht selbst in der Kälte stark. Auch in Alk. und Ae. lösl.; jedoch werden die Lsgn. nach einiger Zeit, vorzüglich im Sonnenlicht reduzirt. Lsg. von $FeSO_4$ erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Osmiumhydroxyd. Die meisten Metalle, auch Hg, scheiden metallisches Os aus, jedoch nur langsam und unvollständig. KNO_2 reduzirt zu osmiumsaurem Kalium. Schwefligsaure Alkalien färben zuerst blau unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags; später wird die Lsg. farblos, während der schwarze Niederschlag sich vermehrt. HCl entwickelt kein Cl. H_2S und $NH_4.HS$ geben einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag,

welcher in Schwefelammonium unlöslich ist. Gerbsäure färbt blau. Die Lsg. des OsO_4 entfärbt Indigo-Lösung, macht J aus KJ frei, verwandelt Alk. in Aldehyd und Essigsäure und die Kohlenhydrate in Oxalsäure und Essigsäure; auch Fette, Salicin, Harnsäure, Terpentinöl, Mannit und Glycerin werden oxydirt. Als Reduktionsprodukt scheidet sich hierbei Osmiumhydroxyd ab. Ueber das Verhalten zu NH_3 siehe Osmanosmiumsäure. Wird alkalische Lsg. von OsO_4 zum Kochen erh., so bildet sich osmiumsaures Kalium und es verflüchtigt sich ein Körper, welchen Frémy (C. r. 38. 1008) als ein noch höheres Oxyd des Os betrachtet. OsO_4 röthet in wässeriger Lsg. Lackmuspapier nicht in bemerkenswerther Weise und wird durch starke Alkalien nicht neutralisirt. Aus der alkalischen Lsg. lässt es sich zum grössten Theil abdestilliren (siehe Frémy l. c.). Aeltere Angaben über Salze des OsO_4 sind zweifelhaft. OsO_4 dient zur Schwärzung der Präparate bei mikroskopischen Untersuchungen.

Osmium und Chlor.

Osmiumdichlorid, Osmiumchlorür $OsCl_2$; MG. 261,74; 100 Thle. enthalten 72,97 Os, 27,03 Cl; bildet sich in geringer Menge (nicht ganz frei von $OsCl_3$), wenn Os-Pulver in vollkommen trockenem und luftfreiem Cl-Strome erh. wird. Braunschwarzes Pulver, lösl. in H_2O mit dunkelvioletter Farbe. Die Lsg. ist leicht zersetzbar; entsteht auch beim Lösen von Osmiumhydroxydul in HCl und bei Reduktion der anderen Chloride (Claus und Jacoby l. c.).

Osmiumtrichlorid (Osmiumchlorürchlorid), in reinem Zustande nicht sicher bekannt, wohl aber in Verbindung mit KCl und NH_4Cl.

Kaliumosmiumtrichlorid $OsCl_3 + 3KCl + 6H_2O$ mit 30,41 Os, 18,64 K, 33,79 Cl, 17,16 H_2O. Man vermischt eine konz. wässerige Lsg. von OsO_4 mit KHO und NH_3, sättigt die gelb gewordene Flüss. mit verd. HCl und verdampft schnell im Wasserbade zur Trockniss. Nachdem das gleichzeitig ausgeschiedene KCl und NH_4Cl durch mechanische Sonderung entfernt worden, wird der Rückstand mit wenig eiskaltem H_2O gewaschen. Dunkelrothes oder rothbraunes Krystallpulver, verliert an trockener Luft 3 Mol., zwischen 150 und 160° alles H_2O. An der Luft stark erh., entzündet es sich. Llösl. in H_2O und Alk. mit kirschrother Farbe, nicht in Ae. Durch KOH, NH_3 und Na_2CO_3 fällt aus der Lsg. Osmiumhydrosesquioxyd, welches sich in NH_3 (in KOH nur theilweise) löst und aus der Lsg. durch Kochen wieder gefällt wird. H_2S fällt Schwefelosmium, unlösl. in Schwefelammonium. $AgNO_3$ gibt einen schmutzigbraunen Niederschlag, in NH_3 lösl. Gerbsäure und Alk. reduziren die salzsaure Lösung zu blauem Chlorür (Claus und Jacoby l. c.).

Ammoniumosmiumtrichlorid $2OsCl_3 + 4NH_4Cl + 3H_2O$ mit 44,34 Os, 41,05 Cl, 6,50 N, 1,86 H und 6,25 H_2O bildet sich, wenn die mit HCl versetzte Lsg. von OsO_4 mit H_2S behandelt und dann mit NH_4Cl eingedampft wird. Eigenschaften ähnlich denen des Kaliumsalzes (Claus und Jacoby l. c.).

Osmiumtetrachlorid, Osmiumchlorid $OsCl_4$; MG. 332,48; 100 Thle. enthalten 57,45 Os, 42,55 Cl; entsteht neben etwas Osmiumdichlorid beim Erhitzen von Os im Cl-Strom. Mennigrother Anflug, lösl. in H_2O und Alk. mit goldgelber Farbe. Die verd. Lsg. zersetzt sich leicht in OsO_2, OsO_4 und freie HCl; bei Gegenwart von HCl oder Chlormetallen ist sie beständiger. Bildet mit anderen Chlormetallen einige gut charakterisirte Doppelverbindungen, welche den analog zusammengesetzten Pt-Verbindungen ähnlich sind.

Kaliumosmiumtetrachlorid $OsCl_4 + 2KCl$; MG. 481,28; mit 39,69 Os, 16,22 K und 44,09 Cl. Claus und Jacoby (l. c.) erh. ein Gemisch von Osmiumoxysulfid und NaCl im feuchten Cl-Strome und vermischten die Lsg. mit KCl. Berzelius sowie Seubert (B. **1888**. 1839) erh. gleiche Theile Os und KCl im trockenen Cl-Strome und laugten die mennigrothe Salzmasse mit wenig Salzwasser aus, lösten das Doppelsalz in lauwarmem H_2O und verdampften die Lsg. zur Kryst. bei gelinder Wärme. Claus und Jacoby versetzen die Lsg. des rohen OsO_4 (von der Darstellung herrührend und noch HCl und HNO_3 enthaltend) mit KCl, fügen etwas Alk. hinzu und verdampfen. Dunkelrothe, glänzende Octaëder (isomorph mit den entsprechenden Doppelchloriden des Pt, Ir, Pd und Ru), gibt mennigrothes Pulver, in Alk. unlösl., in H_2O wlösl. Die Lsg. in H_2O ist ziemlich beständig, zersetzt sich in der Siedehitze. KOH fällt in der Siedehitze blauschwarzes Osmiumhydroxyd. NH_3 gibt gelblichweisse Fällung, welche durch überschüssiges NH_3 braun wird (siehe Osmylamminhydroxyd). H_2S fällt erst nach längerer Zeit und dann unvollständig; in der Siedehitze entsteht der Niederschlag sofort (Rose, Analyt. Chem. 366). KJ färbt die Lsg. tief purpurroth; nach Rose (l. c.) entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag, während die Lsg. sich bläulich färbt. Gerbsäure und Kaliumeisencyanür färben tief dunkelblau. Borax gibt in der Kälte keinen, in der Hitze einen schwarzen Niederschlag (Unterschied von Ir). Ameisensaures Natrium fällt metallisches Os, ebenso (aber unvollständig) Zn (Claus und Jacoby l. c.; Rose l. c.). Ueber eine muthmasslich ähnliche Verbindung, jedoch mit andern Eigenschaften vergl. Eichler (Bull. de la soc. impér. des naturalistes de Moscou **1859**. 152; J. B. **1860**. 203).

Natriumosmiumchlorid $OsCl_4 + 2NaCl$ entsteht beim Erhitzen von Osmiumoxysulfid und NaCl im feuchten Cl-Strome und Verdunsten der Lsg.; orangefarbige, rhombische Prismen, llösl. in H_2O und Alk.

Ammoniumosmiumchlorid $OsCl_4 + 2NH_4Cl$; MG. 439,24; 100 Thle. enthalten 43,48 Os, 6,38 N, 1,82 H, 48,32 Cl; entsteht, wenn die sehr konz. Lsg. von Natriumosmiumchlorid oder die Lsg. von $OsCl_4$ in Alk. mit gesättigter Salmiaklsg. versetzt wird. Feurig(hell)rother Niederschlag, wird durch Waschen mit verd. NH_4Cl-Lsg. und nachher mit eiskaltem H_2O gereinigt, lösl. in H_2O mit tiefgoldgelber Farbe. Beim Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 im luftverd. Raum scheiden sich wohl ausgebildete octaëdrische Kryst. ab, welche in der Flüss. tiefroth durchscheinend, im trockenen Zustande fast schwarz erscheinen und hellrothes Pulver liefern. Die Lsg. ist sehr unbeständig, verhält sich gegen Reagentien wie das Kaliumsalz (Claus und Jacoby l. c.; Seubert l. c.).

Silberosmiumchlorid $OsCl_4 + 2AgCl$, schmutzig-graugrüner Niederschlag, gibt bei Behandlung mit NH_3 mennigrothes $OsCl_4 + 2AgCl + 2NH_3$ (Claus und Jacoby l. c.; Eichler l. c.).

Osmium und Schwefel.

Osmiumdisufild OsS_2; MG. 254,96; 100 Thle. enthalten 74,91 Os, 25,09 S. Aus Kaliumosmiumchlorid fällt H_2S nach längerer Zeit, in der Wärme sofort OsS_2 (Berzelius); ebenso nach Frémy (A. ch. [3] **12.** 521) aus osmiumsaurem Kalium; dunkelgelbbraun, wenig in H_2O, leichter in HNO_3 lösl.

Osmiumtetrasulfid OsS_4; MG. 318,92; 100 Thle. enthalten 59,89 Os, 40,11 S. Wird aus einer mit HCl angesäuerten Lsg. von OsO_4 durch H_2S gefällt (Claus, N. Petersb. akad. Bull. **1.** 97; J. pr. **79.** 28); enthält sehr viel H_2O, oxydirt sich beim Trocknen und mit HNO_3 leicht; bildet, im Vacuum geglüht, $Os_2S_5 = OsS_2 + OsS_3$ (Berzelius). Aus ammoniakalischer Lsg. des OsO_4 fällt H_2S in der Siedehitze einen Niederschlag OsS_4 (?), welcher sich leicht bei erhöhter T. entzündet und fast vollständig zu SO_2 und OsO_4 verbrennt. Im trockenen Zustande verliert er bei Nickelschmelzhitze sämmtlichen S (Deville und Debray, A. ch. [3] **56.** 385).

Osmiumoxysulfide. $Os_3S_7O_5 + 2H_2O$ und $2OsSO_3 + 3H_2O$ werden durch H_2S aus der (nicht salzsauren) Lsg. von OsO_4 gefällt. Das H_2O entweicht bei 180 bis 200°. H wirkt schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen unter Bildung von H_2O ein und zwar um so leichter und vollständiger, je mehr S in der Verbindung enthalten ist. Andererseits verbrennen die Oxysulfide leicht im O bei höherer T. zu OsO_4 und SO_2 oder SO_3; die schwefelreicheren Sulfide sind leichter verbrennbar (E. v. Meyer, J. pr. [2] **16.** 77).

Osmiumsulfit $OsSO_3$ enthält die tief indigoblaue Flüss., welche entsteht, wenn SO_2 im Ueberschusse auf eine Lsg. von OsO_4 einwirkt. Durch Verdampfen der Lsg. oder durch Erwärmen derselben mit Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 wird das Salz als blaue Gallerte abgeschieden. Im feuchten Zustande ist es leicht oxydirbar, im trockenen beständiger. Unlösl. in H_2O, llösl. in HCl mit indigoblauer Farbe und ohne Entwickelung von SO_2. KOH scheidet in der Siedehitze Osmiumhydroxydul ab. Zerfällt in höherer T. in Schwefelosmium, OsO_4 und SO_2, welch letztere beiden wieder rückwärts in die ursprüngliche blaue Verbindung übergehen, so dass ein Theil des Salzes sich als solches zu verflüchtigen scheint (G. Rose, A. **76.** 245; Claus und Jacoby l. c.).

Kaliumosmiumsulfit $3K_2SO_3 + OsS_2O_5 + 5H_2O$ entsteht, wenn eine Lsg. von Kaliumosmiumchlorid mit Kaliumsulfit erh. wird. Weisser, aus zarten, kleinen, schuppenförmigen Kryst. bestehender, pulverförmiger Niederschlag, in H_2O schwerlösl., zersetzt sich bei 180°. HCl bildet $6KCl + Os_2S_2O_5$, braunroth, kryst., llösl. (Claus l. c. **6.** 285; A. **63.** 355).

Osmium und Stickstoff.

Osmiumamminhydroxyd $Os(NH_3)_2(HO)_2$ (s. Platosamminhydroxyd) entsteht bei längerem mässigem Erwärmen einer Lsg. von OsO_4 oder Kaliumosmiumchlorid K_2OsCl_6 mit überschüssigem, wässerigem NH_3. Braunschwarzes Pulver, verpufft in der Hitze unter Funkensprühen, lösl. in KOH (die Lsg. wird in der Siedehitze unter Entwickelung von NH_3 zersetzt), weniger gut in NH_3 und in Säuren. Die Lsgn. in Säuren sind rothbraun, hinterlassen nach dem Verdampfen unkrystallisirbares, basisches, nur theilweise in H_2O lösl. Salz und geben mit KOH oder NH_3 Niederschläge (die unveränderte Basis).

Osmiumamminchlorid $Os(NH_3)_2Cl_2 + xH_2O$, sowie das Sulfat und Nitrat sind braunschwarze, spröde, in H_2O nur unvollständig lösl. Massen (Berzelius, Claus und Jacoby l. c.).

Osmyldiamminhydroxyd $OsO_2(NH_3)_4(HO)_2$ (?) entsteht aus dem Sulfat mit Barytwasser in sehr leicht zersetzbarer Lsg.; die Salze sind orangegelb, fast unlösl. in kaltem, leichter lösl. in heissem H_2O (Claus und Jacoby l. c.).

Osmyldiamminchlorid $OsO_2(NH_3)_4Cl_2$ (Gibbs und Genth, Sill. Am. J. [2] **25**. 248; Ch. C. **1859**. 130; Sill. Am. J. 3. 253; J. B. **1881**. 208). Der Entdecker dieser Verbindung (Frémy, A. ch. [3] **12**. 521) betrachtete sie als eine Verbindung von NH_4Cl mit Osmiamid $OsO_2.N_2H_4 + 2NH_4Cl$; Claus (Claus und Jacoby l. c.) schlug die viel wahrscheinlichere Formel $OsCl_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ vor; die Verbindung wäre alsdann $Os(NH_3)_4Cl_2 + 2H_2O$, analog dem Platodiamminchlorid. Entsteht aus der kaltges. Lsg. von Kaliumosmat und Chlorammonium, erstere im Ueberschuss. Sehr schwer lösl. in kaltem, leichter in heissem H_2O, unlösl. in Alk. und in Lsg. von NH_4Cl. Die wässerige Lsg. ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Bildung von OsO_4 und einem schwarzen Niederschlage. Aus der heissen, HCl-haltigen Lsg. kryst. das Salz beim Erkalten in kleinen, tiefbraungelben Kryst.; aus der kalten, wässerigen Lsg. wird es durch konz. HCl als gelbes, kryst. Pulver gefällt. Beim Glühen, am besten im H-Strom, gibt es metallisches Os. Die Lsg. gibt mit Kaliumeisencyanür eine schön violette Färbung; sehr empfindliche Reaktion auf Os. Eine sehr verd. Lsg. (1 : 1000) ist zur Schwärzung der Präparate bei mikroskopischen Untersuchungen vorgeschlagen (Owsjannikow, N. Petersb. akad. Bull. **13**. 466; J. pr. **108**. 186).

Osmyldiamminplatinchlorid $OsO_2(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_4$, schön orangegelbe, in H_2O wlösl. Kryst. (Gibbs l. c.).

Osmyldiamminsulfat $OsO_2(NH_3)_4.SO_4 + H_2O$ [vielleicht $Os(NH_3)_4SO_4 + 3H_2O$?] wird wie das Chlorid aus Kaliumosmat und Ammoniumsulfat oder durch Behandeln des Chlorids mit Silbersulfat dargestellt; kleine, orangegelbe Kryst.

Aehnlich ist das Nitrat, nur leichter zersetzbar (Gibbs l. c.). Ueber andere dem Frémy'schen Salze entsprechende Verbindungen s. Gibbs (l. c.).

Osmanüberosmiumsäure, Osmiamsäure $H_2Os_2N_2O_5$ (?) (vielleicht $Os_2O_7 + 2NH_3$?) wird durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verd.

H_2SO_4 oder des Ag-Salzes mit HCl in Lsg. erhalten; bildet sich stets, wenn NH_3 auf OsO_4 einwirkt. Die konz. Lsg. ist sehr leicht zersetzbar, die verd. etwas beständiger. Sie zersetzt Karbonate, macht aus KCl etwas HCl frei; wird durch Säuren in der Kälte nicht zersetzt, in der Wärme unter Bildung von OsO_4. Ihre Salze werden durch Einwirkung von OsO_4 auf in NH_3 gelöste Oxyde oder durch Fällung des K-Salzes mit Metallsalzen oder durch Zersetzung des Ag-Salzes mit Cl-Metallen dargestellt; sie sind grösstentheils kryst. und zersetzen sich in der Hitze unter Explosion, einige auch durch Schlag, unter Bildung von OsO_4 und metallischem Os. Von verd. Säuren werden sie in der Kälte nicht zersetzt (Fritsche und Struve, N. Petersb. akad. Bull. 6. 81; J. pr. **41.** 97).

Kaliumosmanüberosmat $K_2Os_2N_2O_5$ scheidet sich als hellgelbes, kryst. Pulver aus, wenn Lsg. von OsO_4 in überschüssigem KOH mit NH_3 versetzt oder OsO_4 in mit NH_3 versetzter konz. KOH-Lsg. gelöst wird. Es bildet sich nach: $6OsO_4 + 8NH_3 + 3K_2O = 3K_2Os_2N_2O_5 + N_2 + 12H_2O$ (Claus und Jacoby l. c.). Aus möglichst wenig siedendem H_2O umkryst., bildet es deutliche Quadratoctaëder (Winkel an den Seitenkanten 116°5′, an den Endkanten 106°16′). In Alk. schwerer lösl., als in H_2O; in Ae. unlösl., bleibt bis 180° unverändert; in stärkerer Hitze zersetzt es sich unter Detonation. Konz. HCl entwickelt Cl in der Kälte, bildet nach längerer Einwirkung Kaliumosmiumtrichlorid. Verd. HCl wirkt in der Kälte nicht ein; in der Wärme bildet sich OsO_4 unter weiter gehender Zersetzung (Fritsche und Struve l. c.).

Natriumosmanüberosmat $Na_2Os_2N_2O_5$ aus dem Ag-Salz mit NaCl, llösl. in H_2O, kryst. aus syrupdicker Lsg. in ziemlich grossen, prismatischen, H_2O-haltigen Kryst.

Ammoniumosmanüberosmat $(NH_4)_2Os_2N_2O_5$ entsteht bei Einwirkung von NH_3 auf die Säure oder aus dem Ag-Salz mit NH_4Cl; kleine, gelbe Kryst., welche mit denen des K-Salzes isomorph zu sein scheinen, in H_2O und Alk. llösl., verpuffen bei 125°.

Baryumosmanüberosmat $BaOs_2N_2O_5$ aus dem Ag-Salz mit $BaCl_2$; lange, gelbe, glänzende Nadeln, ziemlich llösl. in H_2O, verpufft bei etwa 150°.

Zinkammoniumosmanüberosmat $ZnOs_2N_2O_5 + 4NH_3$ scheidet sich aus der ammoniakalischen Lsg. von OsO_4 auf Zusatz eines Zn-Salzes aus; hellgelbes, kryst., luftbeständiges Pulver, wird durch H_2O leicht zersetzt, in NH_3 fast unlösl.

Cadmiumammoniumosmanüberosmat, der vorigen Verbindung analog.

Bleiosmanüberosmat $Pb_2Os_2N_2O_6$ (?) wird aus alk. Lsg. des K- oder NH_4-Salzes durch eine Lsg. von PbN_2O_6 gefällt; gelb, kryst., zersetzt sich während des Auswaschens. Ueber andere Pb-Verbindungen s. Fritsche und Struve (l. c.).

Silberosmanüberosmat $Ag_2Os_2N_2O_5$ entsteht beim Lösen von OsO_4 in ammoniakalischer Lsg. eines Ag-Salzes und Uebersättigen mit HNO_3, beim Vermischen ammoniakalischer Lsg. von OsO_4 mit überschüssiger HNO_3 und dann mit $AgNO_3$; bei Fällung lösl. osmiamsaurer Salze mit Ag-Lsg. Citronengelbes, kryst. Pulver, in H_2O und kalter HNO_3 äusserst schwer, in NH_3 sehr llösl., schwärzt sich am Licht, detonirt bei 80° heftig, ebenso durch Schlag oder Ueberleiten von H_2S.

Mercuroosmanüberosmat, hellgelber Niederschlag; das Mercurisalz bildet prismatische, leicht zersetzbare Kryst. (Fritsche und Struve l. c.).

Osmium und Kohlenstoff.

Osmiumcyanür $Os(CN)_2$ bildet sich, wenn eine Doppelverbindung desselben längere Zeit mit konz. HCl erw. wird; dunkelvioletter Niederschlag. $Os(CN)_2$ bildet mit anderen Cyanverbindungen gut charakterisirte Doppelverbindungen, welche bemerkenswerthe Analogie mit den entsprechenden Verbindungen des Fe zeigen.

Wasserstoffosmiumcyanür $4HCN + Os(CN)_2$ mit 54,43 Thln. Os, 20,47 Thln. C, 23,96 Thln. N und 1,14 Thln. H. Wird eine kalt ges. Lsg. von Kaliumosmiumcyanür mit dem gleichen Vol. rauchender HCl in einem verschlossenen Gefässe geschüttelt, so scheiden sich weisse Schüppchen ab, welche auf einem Filtrum mit konz. HCl gewaschen, hierauf in Alk. gelöst werden. Aus dieser Lsg. wird die Verbindung durch Ueberschichten mit Ae. in wasserhellen, glänzenden, säulenförmigen, kleinen Kryst. gewonnen. Im trockenen Zustande vollkommen luftbeständig, im feuchten jedoch unter Bildung von $Os(CN)_2$ zersetzbar, in H_2O und Alk. llösl., aus den Lsg. durch Ae. fällbar. Die wässerige Lsg. reagirt stark sauer, schmeckt sauer metallisch und zersetzt Karbonate.

Kaliumosmiumcyanür $4KCN + Os(CN)_2 + 3H_2O$ mit 34,3 Os, 28,03 K, 12,9 C, 15,09 N und 9,68 H_2O. Darstellung. 1. Nach Martius (die Cyanverbindungen der Platinmetalle 1860; A. **117**. 361). Zu einer schwach alkalisch reagirenden Lsg. von OsO_4 in konz. Kalilauge wird KCN (auf 1 Thl. OsO_4 1,25 Thle. KCN) gesetzt; die vom ausgeschiedenen OsO_2 abfiltrirte Lsg. wird vorsichtig zur Trockniss verdampft und der grünlichschwarze Rückstand im bedeckten Porzellantiegel bei gelinder Hitze, so dass die Masse nicht zum Schmelzen kommt, calcinirt, wobei sie zunächst citronengelb, dann weiss wird. Aus der filtrirten Lsg. in möglichst wenig heissem H_2O schiesst das Salz in ziemlich grossen Krystallblättern an, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden; aus den Mutterlaugen werden durch Abdampfen noch weitere Mengen des Salzes erhalten. Claus (N. Petersb. akad. Bull. **4**. 453; J. pr. **85**. 142) behandelt Ammoniumosmiumchlorid mit KCN. Entsteht auch beim Glühen von Os mit gelbem Blutlaugensalz, lässt sich aber nicht von letzterem, mit welchem es isomorph ist, trennen. Nach Claus dicke, grosse, farblose quadratische Tafeln, deren Endkanten durch die Octaëderflächen abgestumpft sind. Nach Martius im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen gelb; die gelbe Farbe dürfte nach Claus durch eine Beimengung von gelbem Blutlaugensalz veranlasst sein. Die Kryst. zeigen im polarisirten Lichte dieselben Erscheinungen, wie gelbes Blutlaugensalz. Ziemlich llösl. in heissem H_2O, unlösl. in Alk. und Ae. Die wässerige Lsg. gibt mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen, mit Eisenoxydsalzen einen prächtig violetten, mit Cu-Salzen einen rothbraunen, mit Ag-, Hg_2O- und Pb-Salzen weisse, kryst., mit Zn- und Cd-Salzen weisse, gelatinöse Niederschläge. Schmilzt bei Rothglut und Luftabschluss unter Gasentwickelung und Ausscheidung von metallischem Os.

Baryumosmiumcyanür $2 Ba(CN)_2 + Os(CN)_2 + 6 H_2O$ wird erhalten, wenn Ferriosmiumcyanür mit Barytwasser erh. und die durch CO_2 vom Barytüberschuss befreite Lsg. über H_2SO_4 verdampft wird; kleine, durchsichtige, röthlich gefärbte luftbeständige Kryst., isomorph mit Baryumeisencyanür, llösl. in H_2O und Alk. Das H_2O entweicht bei 50 bis 60°.

Baryumkaliumosmiumcyanür $2KCN, Ba(CN)_2, Os(CN)_2 + 3H_2O$ scheidet sich aus der Mischung der konz. kochenden Lsgn. von 1 Thl. $BaCl_2$ und 2 Thln. Kaliumosmiumcyanür aus; kleine, hellgelbe Kryst. des hexagonalen Systems, llösl. in kochendem, schwer in kaltem H_2O, verwittert an der Luft und verliert das H_2O bei 100°.

Ferroosmiumcyanür $Os(CN)_2 + 2Fe(CN)_2$, hellblauer, an der Luft dunkler werdender Niederschlag.

Ferriosmiumcyanür $3 Os(CN)_2 + 2Fe_2(CN)_6 + H_2O$ entsteht, wenn das vorige Salz mit HNO_3 behandelt oder die Lsg. des Kaliumosmiumcyanürs durch ein Eisenoxydsalz gefällt wird; prächtig violetter Niederschlag, welcher sich leicht absetzt und mit kochendem H_2O vollständig ausgewaschen werden kann. Schrumpft bei 100° zu einer schön dunkel tombakfarbigen, spröden Masse ein, welche ziemlich viel H_2O enthält, welches nicht ohne Zersetzung entfernt werden kann. Alkalien scheiden Eisenhydroxyd ab.

Osmium und Kalium.

Saures Kaliumosmit $K_2O + 3 OsO_2$ (bei 100° getrocknet) bildet sich durch Einwirkung direkten Sonnenlichts auf eine Lsg. von OsO_4 in überschüssigem KOH und Alk.; russschwarzer Niederschlag, lösl. in kalter HCl zu einer dunkelvioletten Flüss., die Lsg. in HCl verhält sich gegen Reagentien häufig anders, als die Lsg. des gewöhnlichen Chlorids; sie gibt u. a. mit KCl kein schwerlösl. Doppelchlorid (Claus und Jacoby l. c.).

Kaliumosmat $K_2OsO_4 + 2H_2O$ mit 21,16 K, 51,79 Os, 17,31 O und 9,74 H_2O entsteht, wenn eine alkalische Lsg. von OsO_4 mit einigen Tropfen Alk. versetzt oder bei gelinder Wärme eingedampft wird; wenn Osmiumhydroxyd in einer alkalischen Lsg. von OsO_4 gelöst wird (Frémy, A. ch. [3] **12**. 516; **44**. 392, 591; Wöhler, A. **140**. 253). Grössere Kryst. bilden sich, wenn alkalische Lsg. von OsO_4 mit einer solchen von Kaliumnitrit vermischt wird (Frémy l. c.; Gibbs, Sill. Am. J. [2] **34**. 341; J. pr. **91**. 171; vergl. auch Claus, P. A. **65**. 204; Wöhler l. c.). Rosenrothes bis granatrothes (violettes, Wöhler) Krystallpulver oder grössere, dunkelgranatrothe Octaëder. Unlösl. in Alk., schwerlösl. in kaltem H_2O, leichter (aber unter Zersetzung) in heissem. Vollkommen beständig in trockener Luft; feuchte bildet schnell OsO_4. Verliert das H_2O nicht bei 100°, jedoch in N geglüht, wie es scheint, ohne Zersetzung; wird beim Erhitzen an der Luft nicht vollständig zu OsO_4 oxydirt. H_2S zersetzt es vollständig in K_2S_2 und OsS_2; organische Substanzen reduziren es zu Os, Metallsalze geben schwarze oder braune Niederschläge.

Osmium und Natrium.

Natriumosmat $Na_2OsO_4 + H_2O$ wird wie das Kaliumsalz erhalten, ist leichter lösl. und schwerer krystallisirbar, sonst demselben ähnlich (Frémy l. c.).

Osmium und Baryum.

Baryumosmat $BaOsO_4 + H_2O$ wird aus der Lsg. des Natriumsalzes durch $BaCl_2$ gefällt. Besser setzt man heisse Barytlösung zu wässeriger Lsg. von OsO_4 und lässt die Flüss. verschlossen längere Zeit stehen. Grüner, flockiger Niederschlag, welcher sich allmählich in Krystalldrusen von schwarzen, diamantglänzenden Prismen verwandelt. In H_2O unlösl. (Claus, P. A. 65. 205).

Osmiumlegirungen.

Os und Sn schmelzen leicht zusammen; aus der erkaltenden Legirung kryst. Os (Deville und Debray, A. ch. [3] **56**. 385; C. r. **82**. 1076).

Os und Zn schmelzen leicht zusammen. HCl löst aus der Legirung alles Zn unter Zurücklassung von schwammförmigem Os; wird das Zn durch Dest. entfernt, so bleibt kompaktes Os zurück (Deville und Debray l. c.).

Osmiumkupfer ist sehr dehnbar, llösl. in Königswasser; aus dieser Lsg. wird durch Dest. OsO_4 erhalten.

Osmiumamalgam erhält man nach Tennant, wenn man wässerige Lsg. von OsO_4 durch Hg zersetzt und das erhaltene weiche Amalgam durch Auspressen von überschüssigem Hg befreit; gibt beim Glühen metallisches Os in Pulverform.

Osmiumgold ist sehr dehnbar, lösl. in Königswasser.

Osmiumiridium. Eine Legirung beider Metalle in wechselnden Verhältnissen (nebst kleinen Mengen von Rh, Pt, Ru, Cu, Au) findet sich in der Natur meist als Begleiter des Platinerzes, bei dessen Auflösung in Königswasser es zurückbleibt; kommt auch für sich mitunter im Goldsande vor. Es kryst. in Formen, welche sich auf ein Rhomboëder von 84°52′ mit der Hauptachse 1,4105 zurückführen lassen (G. Rose, A. **76**. 245). — Das in breiten, glänzenden Blättern auftretende Erz ist annähernd Os(Ru)Ir(Rh), das körnige $OsIr(Rh)_3$ (Deville und Debray l. c.), SG. 18,8 bis 20,5°; Härte die des Quarzes; zinnweiss bis silbergrau. Osmiumiridium wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien angegriffen; das in feinen Blättern auftretende lässt sich durch Erhitzen im O- oder im Cl-Strome zersetzen; das kompaktere wird zerlegt, wenn es unter KOH durch einen Pt-Draht mit dem positiven Pol einer Batterie in Verbindung gebracht wird (Wöhler, A. **146**. 375). Am leichtesten gelingt seine Aufschliessung,

wenn man es mit Zn längere Zeit zusammenschmilzt und aus der erkalteten Legirung das Zn durch HCl oder Dest. entfernt; man erhält so das Osmiumiridium in fein vertheiltem Zustande, in welchem es leicht und vollständig durch ein schmelzendes Gemenge von KOH und KNO_3 oder ein Gemisch von BaO_2 und BaN_2O_6 aufgeschlossen werden kann. Ueber Analysen von Osmiumiridium siehe S. 894 (Gmelin-Kraut III, 1279). Das im Probiramte zu New-York nach dem Zusammenschmelzen des Au mit Ag sich am Boden absetzende Osmiumiridium ist, nachdem es durch Behandlung mit HNO_3 und Königswasser von anhaftendem Ag und Au befreit worden, zu Spitzen von Stahlfedern benutzt worden (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 63; A. 120. 100).

Philipp.

Alphabetisches Sachregister.



